

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie des matériaux / Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Fleur Thissandier

Thèse dirigée par **Saïd Sadki**, codirigée par **Pascal Gentile**

préparée au sein du **CEA Grenoble/INAC/SPrAM/LEMOH**
et du **CEA Grenoble/INAC/SP2M/SiNaPs**

dans l'École Doctorale Chimie et Sciences du vivant

Elaboration de micro-supercondensateurs à base d'électrodes en silicium nanostructuré : *Des nanomatériaux aux dispositifs*

Thèse soutenue publiquement le **17 Octobre 2013**,
devant le jury composé de :

M. Thierry Brousse

Professeur, Université de Nantes-IMN, Président

M. Patrice Simon

Professeur, Université de Toulouse-CIRIMAT, Rapporteur

M. Jean-Christophe Harmand

Directeur de recherche, LPN, Marcoussis, Rapporteur

M. Eric Lafontaine

Responsable de domaine scientifique adjoint, DGA, Bagneux, Examineur

M. Bruno Dufour

Chef de projet R&D, Hutchinson, Châlette-sur-Loing, Examineur

M. Gérard Bidan

Directeur de recherche, CEA, INAC/Dir, Grenoble, Examineur

M. Pascal Gentile

Ingénieur-Chercheur, CEA, INAC/SP2M/SiNaPs, Grenoble, Co-encadrant

M. Saïd Sadki

Professeur, UJF, CEA/INAC/SPrAM/LEMOH, Grenoble, Directeur de thèse



A mes successeurs,
Mylène, David, Dorian, Nicolas, ...

« Le cœur a ses raisons que la raison ne connaît point. »
Blaise Pascal

Remerciements

Pour les financements :

Je remercie le CEA et la DGA pour le financement de cette thèse, l'ANR et l'Europe pour le financement de deux projets découlant de mes premiers résultats. Je souhaite aussi remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont permis leur obtention. Le financement du projet ANR et européen a permis au sujet de prendre de l'ampleur et de la rapidité (acquisition d'un cycleur, embauche de 2 post-docs au CEA et d'une doctorante à Nantes, financement de conférences ...). Grâce à ces projets, le cycleur, outil indispensable à l'évaluation des performances des micro-supercondensateurs et tant attendu depuis deux ans a pu être acheté ... et livrer vers Novembre/Décembre 2012 ... Ce fut un vrai cadeau de Noël qui a permis d'avoir plus rapidement des résultats permettant de valider le concept des micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium nanostructuré et de mieux connaître les paramètres influençant leurs performances (stabilité, densité d'énergie et de puissance, capacité ...) . Aux générations futures, prenez en soin ... c'est un bien précieux qui, bien qu'indispensable, c'est fait longuement attendre.

Pour les personnes :

Tout d'abord, je remercie tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail ainsi que pour leurs questions et commentaires pertinents et concis lors de ma soutenance.

Je remercie, en particulier :

- Pr. Patrice Simon et Pr. Jean-Christophe Harmand pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ... qui est très volumineuse (Je m'en excuse...).
- Dr. Bruno Dufour, Dr. Eric Lafontaine, Pr. Thierry Brousse et Dr. Gérard Bidan d'avoir accepté de faire partis de mon jury.
- Pr. Saïd Sadki pour avoir retenu ma candidature pour cette thèse, ses conseils, ses encouragements, sa confiance, la correction efficace du manuscrit et pour m'avoir impliqué dans le montage des projets et inviter à participer à différentes réunions « prospectives » avec différents laboratoires.
- Pascal Gentile pour son expertise et son transfert de connaissances sur la CVD, son dynamisme, ses idées entraînant, ses conseils et ses encouragements ... Tu m'as fait découvrir et apprécier la CVD.
- Dr. Gérard Bidan pour son écoute, sa confiance, ses conseils, la relecture des nombreuses publis et résumés ...
- Pr. Thierry Brousse pour son accueil à Nantes, tous ses conseils avisés que ce soit d'un point de vue technique (caractérisation des supercondensateurs), communication (rédaction des résumés et publis, présentations orales ...) ou personnel, la relecture des publications, sa confiance, son dynamisme, ... et j'en oublie sûrement. Juste Merci. Cette collaboration fut très enrichissante pour moi mais aussi pour le laboratoire. J'espère qu'à l'avenir nous retravaillerons ensemble sur un projet.

Remerciements

- Ludo pour les discussions sur la croissance des nanofils et l'électrodéposition, les croissances de nanofils notamment dans les templates d'alumine, le partage des journées DGA, du GDR Nanofils à Porquerolles et surtout la conférence MRS à San Francisco et les vacances qui ont suivies ... Bref, pour ces échanges pendant ces trois ans de thèse.
- Annaïg, stagiaire ou plutôt collaboratrice hors paire ... Je n'ai aucun doute sur ta réussite maintenant et dans les années à venir. Au plaisir de retravailler avec toi un jour.
- Mylène pour ton écoute, ton accueil et ton implication dans le projet ... J'espère que tu profiteras autant que moi de l'intérêt porté sur le sujet et que tu réussiras à obtenir des dispositifs interdigités avec les ionogels ... Tu t'en doutes, j'ai hâte de voir ce que cela donnera. Merci d'avoir fait le déplacement depuis Nantes pour ma soutenance.
- David A. et Nicolas B. : Vous êtes arrivés sur les projets européens et ANR et avez pris petit-à-petit le relais... J'espère que vous ferez bien murir le projet pour que les micro-supercondensateurs en silicium puissent un jour prendre leur envol et voguer dans la cour des grands. Transmettez à Dorian toutes les petites astuces expérimentales en électrochimie et pour dompter le cycleur, pour qu'il puisse s'imprégner rapidement du sujet et le faire fructifier. J'espère que vous profiterez autant que moi de l'intérêt porté à ce sujet ...
- Toutes les personnes impliquées dans le projet européen pour les discussions, les questions lors des différentes réunions et leur engagement dans le projet. En particulier, Marco et Wolfgang (pour leur accueil lors de notre venue à Freiburg), Pedro et Vanessa (pour leur accueil à Barcelone). Malheureusement, je ne pourrais pas participer à l'aboutissement de ce projet ...
- Toutes les personnes impliquées dans le projet ANR pour les échanges très constructifs lors des différentes réunions et visioconférences. Malheureusement, je ne pourrais pas participer à l'aboutissement de ce projet ...
- Nicolas P. pour tes manips à la PTA, dépôt des oxydes et nitrures, les mesures électriques et les discussions sur de nouveaux concepts.
- Dmitry pour les mesures XPS.
- Majoub et Christian pour l'installation du cycleur en boîte à gant et les cellules de test électrochimiques.
- Olivier, Alban, Martin, Camille, Claudia pour toute l'aide, les conseils et l'accueil lors de mes séjours à Nantes.
- Philippe G. pour ta vision éclairée des diagrammes de spectroscopie d'impédances électrochimiques.
- Patrick, avec toi, j'ai appris la patience et la méfiance !

Remerciements

- Laurence, Estelle, Magalie, Aurore et toutes les autres personnes rencontrées pendant les différentes conférences ... et qui ont fait que j'en garde de très bons souvenirs.
- Franz, Hélène, Jérémy, Ludo (et Luke) pour la super semaine à MRS San Francisco et les vacances qui ont suivies. Rien que d'y penser, j'en suis nostalgique ...
- Sudarsan, mon premier co-bureau, pour sa bonne humeur presque à toute épreuve.
- Aurélie, ma seconde co-bureau, je ne vais pas détailler, ce serait trop long, juste merci pour tout ...
- Cécile pour ton écoute, tes discussions (matinales, aux poses café, ...) et tout le reste. Ton départ du labo a créé un vide ...
- Thérèse, Christophe et Claude. Merci pour le cadeau lors de ma soutenance, en particulier la carte qui m'a bien fait rigoler et qui m'a rappelé certaines discussions et bon moment passés ensemble. Thérèse et Claude : Bon courage pour la fin de la thèse ...
- Antoine, Chiara, Elsa, Jérémie, Davide, Alexandro, Christophe, Thérèse, Claude, Quentin, Guillaume, Olga, Dmitry, Kévin, Julien, Merintje, Onintza, Amit, Merintje, Clément, Axel, Pascale, Jérôme, David, Franz, Lucia, Louis, Peter, Frédéric, (et toutes les autres collègues au CEA) ... pour tous ces petits moments partagés pendant ces trois années de thèse qui remontent le moral quand on est dans le creux de la vague, qui permettent de relativiser et qui font qu'il règne une bonne ambiance au labo.
- Dr Emmanuel Hadji et tous les collègues du SiNaPs pour m'avoir si bien accueillie et impliquée dans la vie du labo alors que je n'y étais pas localisée.
- Les collègues du LEMOH, j'ai adoré le clin d'œil de la carte pour ma soutenance ... je pense qu'en effet s'inspirer des pissenlits pourrait être une bonne idée pour faire décoller nos micro-supercondensateurs. Dorian, une idée de plus pour toi ...
- Dorian, mon successeur (même bureau, même encadrant, même type de financement), merci d'être venu à ma soutenance. Je te souhaite de profiter pleinement de ta thèse et des différentes opportunités qui se présenteront à toi. J'espère que tu trouveras toutes les informations utiles pour le démarrage de ta thèse dans ce manuscrit. Si tu as des questions, je serai toujours disponible pour y répondre.
- Ma famille pour m'avoir supportée et soutenue pendant ces longues années d'études ... surtout pendant ce dernier printemps et été. Sans votre écoute et soutien, je n'aurai peut-être pas arrivé à surmonter certaines dures épreuves de la vie. Maman, merci pour ce super pot de thèse. Papa, merci pour ton soutien.
- Clément, merci ton dynamisme, ta bonne humeur, ton écoute ... et surtout pour ce dernier mois ... qui fut un total renouveau pour moi (source de bien-être, d'espoir, de nouveautés ...). J'espère que cela sera encore valable dans quelques années. Avec toi, le départ de Grenoble n'en sera pas réellement un ...

Remerciements

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Etat de l'art sur les supercondensateurs.....	7
I) Les supercondensateurs.....	9
A) Généralités.....	9
1) Historique.....	9
a) Découverte de l'électricité et de son stockage.....	9
b) Invention des supercondensateurs.....	10
2) Intérêt des supercondensateurs.....	12
a) Les différents types de stockage de l'énergie électrique.....	12
i) Stockage de type condensateur: Processus non faradiques.....	13
ii) Stockage de type batterie: Processus faradiques.....	13
iii) Stockage de type pseudo-supercondensateur: Processus faradiques avec une réponse capacitive.....	14
b) Intérêt des supercondensateurs.....	14
3) Applications récentes des supercondensateurs.....	16
a) Domaine militaire.....	16
b) Domaine des transports.....	17
c) Domaine de la logistique.....	18
d) Utilisation dans des applications courantes.....	19
e) Domaine "réseau électrique".....	19
f) Domaine "électronique de puissance".....	20
B) Mode de fonctionnement.....	20
1) Les différents types de supercondensateurs.....	20
a) Les supercondensateurs à double couche électrochimiques.....	20
b) Les supercondensateurs pseudo-capacitifs.....	21
c) Les supercondensateurs hybrides.....	22
2) Modèle de la double couche électrochimique.....	22
3) Grandeurs caractéristiques des supercondensateurs.....	25
a) La capacité (C)	25
b) La densité d'énergie (E)	26
c) La densité de puissance (P) et la puissance réelle (Pr)	25
d) La Stabilité au cyclage électrochimique.....	27
e) L'autodécharge.....	27
f) Les critères d'amélioration	28
C) Matériaux couramment utilisés	28
1) Composition générale	28
2) Matériaux des électrodes.....	30
a) Carbone	30
b) Matériaux pseudo-capacitifs.....	34
i) Oxydes métalliques.....	34
ii) Nitrures métalliques.....	35
iii) Polymères conjugués.....	36
c) Greffage de molécules électro-actives.....	37
3) Electrolyte.....	37
a) Critères de choix.....	38
b) Electrolytes aqueux.....	39
c) Electrolytes organiques.....	40
d) Liquides ioniques	41
i) Composition	41
ii) Propriétés physicochimiques.....	42
iii) Utilisation en tant qu'électrolyte dans des supercondensateurs.....	44

II) Les micro-supercondensateurs.....	45
A) Applications possibles.....	46
1) Utilisation comme source principale d'énergie.....	46
2) Utilisation couplé à des micro-batteries.....	46
3) Utilisation associé à des récupérateurs d'énergie ambiante.....	47
B) Fabrications et performances.....	48
1) Les différentes configurations possibles.....	48
a) La configuration empilée.....	48
b) La configuration interdigitée.....	48
2) Procédés de fabrication.....	49
a) Dépôt électrochimique d'oxydes métalliques et de polymères conjugués.....	49
b) Dépôt de carbone.....	49
c) Encapsulation.....	50
3) Performances et voies d'amélioration.....	50
a) Performances.....	50
b) Voies d'amélioration	53
III) Electrodes de supercondensateurs à base de silicium.....	54
A) Modèle général de l'électrochimie des semi-conducteurs.....	54
1) Théorie du diagramme de bandes d'énergie d'un matériau	54
2) Définitions du niveau de Fermi	56
3) Description du phénomène.....	56
4) Détermination du potentiel de Bande Plate via l'équation de Mott-Schottky.....	60
B) Le silicium poreux.....	61
1) Massif	61
2) Nanofils	62
C) Nanofils de silicium recouvert d'une autre matière active.....	63
1) Par NiO	63
2) Par SiC.....	64
D) Nanostructures de SiC.....	65
Conclusion du chapitre I.....	67
Références du Chapitre I.....	68

Chapitre II: Croissance de nanostructures de silicium par CVD.....75

I) Les nanofils de silicium: généralités.....	77
A) Caractéristiques du silicium	77
1) Fiche d'identité.....	77
2) Propriétés structurales.....	77
3) Propriétés électroniques du silicium.....	78
B) Les nanofils de silicium.....	79
1) Techniques de fabrication.....	79
a) Approche top-down.....	79
b) Approche bottom-up.....	80
2) Applications des nanofils de silicium à l'étude.....	80
a) Pour la micro-électronique.....	80
i) Transistors à effet de champs.....	80

ii) Interconnexions.....	81
iii) Vers l'électronique à un électron.....	81
iv) Mémoire non volatile.....	81
b) Pour la détection.....	81
i) Capteurs moléculaires.....	81
ii) Capteurs optiques.....	82
c) Pour la photocatalyse.....	82
d) Pour la récupération de l'énergie.....	83
i) Cellules photovoltaïques.....	83
ii) Thermoélectricité.....	83
iii) Nano-électromécaniques.....	83
e) Pour le stockage de l'énergie.....	84
i) Anodes de batteries Li-ion.....	84
ii) Condensateur diélectrique.....	85
iii) Micro-supercondensateurs.....	85

II) Croissance de nanofilss de silicium par Chemical Vapor Deposition: Etat de l'art.....86

A) Généralités	86
1) Choix du catalyseur d'or.....	86
2) Mécanisme Vapeur-Liquide-Solide	87
B) Rôle de HCl.....	89
1) Constataion de problèmes lors de la croissance sans HCl.....	89
2) Améliorations observées lors de l'ajout de HCl pendant la croissance.....	90
3) Explications de ces améliorations.....	91
a) Passivation de la surface limitant la diffusion de l'or	92
b) Stabilisation de la croissance par création de chlorosilane à l'interface liquide /gaz.....	93
C) Influence du type de substrat.....	95
D) Influence du type de catalyseur.....	95
E) Contrôle des différents paramètres.....	96
1) Effet de la température et des pressions	96
a) La température.....	96
b) La pression partielle de silane et totale.....	97
2) Dépendance en diamètres.....	97
a) Vitesse de croissance en fonction du diamètre des nanofils.....	97
b) Cas des nanofils de petits diamètres.....	98
3) Dopage in-situ des nanofils.....	99
a) Pré-requis externe au développement du laboratoire.....	100
i) Cas du dopage p par le Bore.....	100
ii) Cas du dopage n par le phosphore.....	101
b) Dopage en présence d'HCl	101

III) Croissance de nanofils de silicium par Chemical Vapor Deposition: Expériences.....105

A) Préparation des échantillons.....	105
1) Découpe et lavage des substrats.....	105
2) Dépôt du catalyseur d'or.....	105
a) Dépôt des colloïdes d'or.....	105
b) Evaporation et démouillage de film mince d'or.....	106
B) Le four de croissance CVD.....	107
1) Types de four CVD existants.....	107
2) Notre four CVD.....	107
a) Description du four.....	107
b) Les générateurs à dihydrogènes.....	110
c) Gaz utilisés pour nos croissances.....	110

C) Croissance de nanofils à partir de colloïdes	110
1) Croissance des nanofils fortement dopés	110
a) Conditions de croissance.....	110
b) Résultats: Morphologie et taux de dopage.....	111
2) Croissances des nanofils avec différents dopage.....	111
a) Conditions de croissance.....	111
b) Résultats: Morphologie et taux de dopage.....	111
3) Croissance des nanofils de faibles diamètres.....	112
a) Conditions de croissance.....	112
b) Résultats: Morphologie et taux de dopage.....	112
D) Croissance de nanofils fortement dopés à partir d'or évaporé.....	113
a) Conditions de croissance.....	113
b) Résultats: Morphologie et taux de dopage.....	113
<u>IV) Croissance des nano-arbres de silicium par CVD via catalyse d'Or.....</u>	<u>115</u>
A) Etat de l'art.....	115
1) Méthodes possibles.....	115
2) Méthode 1: Croissance via deux étapes CVD.....	116
3) Méthode 2: Croissance en une seule étape CVD.....	116
a) Croissance sans recuit intermédiaire.....	117
<i>i) Catalyse des branches par l'or déposé sur les nanofils pendant leur croissance.</i>	<i>117</i>
<i>ii) Catalyse des branches par un second catalyseur.....</i>	<i>118</i>
b) Croissance avec recuit intermédiaire.....	119
B) Etude de la croissance de nano-arbres en deux croissances	121
1) Croissances réalisées.....	121
a) Croissance des troncs.....	122
b) Second dépôt de catalyseur d'or.....	122
c) Croissance des branches.....	122
2) Focus sur l'électrodéposition d'or sur les nanofils de silicium.....	122
3) Morphologie des nanostructures obtenues.....	123
a) Croissance des nanofils (troncs)	123
b) Croissance des branches (nano-arbres)	125
C) Etude de la croissance des nano-arbres en une étape de croissance CVD.....	128
1) Influence des paramètres de croissance sur la morphologie de nano-arbres.....	128
a) Influences sur la morphologie des troncs.....	130
<i>i) Effet du catalyseur.....</i>	<i>130</i>
<i>ii) Effet du recuit avant la croissance</i>	<i>132</i>
<i>iii) Effet de la température de croissance.....</i>	<i>133</i>
<i>iv) Effet de la quantité d'HCl.....</i>	<i>134</i>
b) Influences sur la répartition des branches le long des troncs.....	137
<i>i) Effet de la température du second recuit.....</i>	<i>138</i>
<i>ii) Effet de la durée du second recuit.....</i>	<i>141</i>
<i>iii) Effet de la quantité d'HCl utilisée pendant la croissance des troncs.....</i>	<i>141</i>
<i>iv) Effet du diamètre des troncs.....</i>	<i>143</i>
c) Influences sur la morphologie des branches.....	144
<i>i) Effet du flux de silane.....</i>	<i>144</i>
<i>ii) Effet des conditions de recuit et de croissance des troncs.....</i>	<i>148</i>
d) Influence de la variation de silane tout au long de la croissance.....	149
2) Vers la croissance de nano-arbres longs avec plusieurs générations de branches....	154
Conclusion du Chapitre II.....	157
Références du Chapitre II.....	158

Chapitre III: Méthodes de caractérisation électrochimique.....163

I) Montages, électrolytes et préparation des échantillons.....165

- A) La préparation des échantillons.....165
- B) Les électrolytes.....165
- C) Le montage à trois électrodes.....166
- D) Le montage à deux électrodes-Tests en dispositifs.....168

II) Techniques de caractérisation électrochimique.....169

- A) Voltampérométrie cyclique.....169
 - 1) Principe et informations obtenues.....169
 - 2) Détermination de la fenêtre électrochimique.....170
 - 3) Réponse caractéristique d'un supercondensateur171
- B) Cyclage galvanostatique.....171
 - 1) Principe et informations obtenues.....171
 - 2) Réponse caractéristique d'un supercondensateur172
- C) Spectroscopie d'impédance électrochimique.....173
 - 1) Principe.....173
 - 2) Cas des supercondensateurs.....175
 - 3) Mesure de l'ESR (Résistance Equivalente en Série)176
 - 4) Temps de relaxation: Modèle en fréquence de P. Simon.....176
 - 5) Cas des électrodes en silicium.....177
 - a) Détermination du potentiel de bandes plates.....177
 - b) Etude de la couche d'oxyde.....178
 - c) Caractérisation de la gravure du silicium.....180
- D) Chronopotentiométrie.....181
 - 1) Principe181
 - 2) Utilisation dans le cas des supercondensateurs.....181
 - a) Détermination du courant de fuite en fonction de la tension de polarisation.....181
 - b) Détermination de la tension maximale182
 - c) Etude en vieillissement accéléré.....182
 - d) Détermination de l'autodécharge.....183

III) Calcul de la capacité183

- A) A partir des courbes de voltampérométrie cyclique.....183
- B) A partir des courbes de cyclages galvanostatiques.....184
- C) A partir des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.....184
- D) Dans le cas de nos études.....184

IV) Etudes des micro-supercondensateurs186

- A) Méthodologie.....186
- B) Calcul des performances des micro-supercondensateurs.....186
 - 1) La capacité.....187
 - 2) La résistance équivalente en série (ESR)188
 - 3) La densité d'énergie.....188
 - 4) La densité de puissance surfacique.....188
 - 5) La stabilité au cyclage.....189
- Conclusion du Chapitre III.....189
- Références du Chapitre III.....190

Chapitre IV: Caractérisation électrochimiques des électrodes en silicium nanostructurées.....	193
I) Etudes préliminaires sur silicium massif.....	195
A) Influence du type de silicium et de sa surface.....	195
1) Non stabilité du silicium désoxydé (en présence d'électrolyte)	195
a) Constatations expérimentales.....	195
b) Détermination de l'origine de la modification de surface.....	196
2) Stabilité du silicium oxydé en présence d'électrolyte.....	199
B) Influence du taux de dopage du silicium.....	200
C) Limitation de la fenêtre électrochimique.....	200
1) Avec EMI-TFSI comme électrolyte.....	200
2) Avec 1M, EMI-TFSI, PC comme électrolyte.....	202
3) Avec 1M NEt ₄ BF ₄ , PC comme électrolyte.....	203
II) Caractérisation électrochimique des électrodes à base de nanofils.....	207
A) Comportement capacitif des électrodes fortement dopées.....	207
B) Influence de la présence du catalyseur d'or.....	209
1) Etude sur du silicium massif.....	209
2) Etude de nanofils sans catalyseur d'or au sommet.....	209
C) Influence du dopage des nanofils.....	213
1) Etude du dopage de type n.....	214
2) Etude du dopage de type p.....	214
a) Effet du taux de dopage.....	214
b) Détermination de l'origine du pic sur les courbes de voltampérométrie cyclique à vitesse de balayage rapide.....	216
i) Analyse des pics.....	216
ii) Analyse de la surface de l'électrode.....	217
ii) Analyse du diagramme de bande du silicium en présence de l'électrolyte.	218
3) Comparaison des deux types de dopage.....	219
D) Influence de la morphologie des nanofils.....	222
1) Densité.....	222
2) Longueur.....	223
3) Diamètre.....	226
E) Influence de l'électrolyte.....	227
III) Caractérisation électrochimique des électrodes avec des nano-arbres.....	230
A) Nano-arbres obtenus via deux croissances CVD.....	230
1) Comparaison des différentes électrodes obtenues.....	230
2) Etudes des électrodes optimisées.....	231
B) Nano-arbres obtenus via une croissance CVD.....	234
1) Comparaison des différentes électrodes élaborées	234
2) Caractéristiques de la meilleure électrode avec des nano-arbres courts.....	235
3) Caractéristiques des électrodes avec des nano-arbres longs.....	238
Conclusion du Chapitre IV.....	241
Références du Chapitre IV.....	242

Chapitre V: Caractérisation électrochimiques des micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium nanostructurées.....243

I) Détermination de la tension maximale pour les différents électrolytes.....245

- A) Etude d'ampèrométrie.....245
- B) Tests de cyclages galvanostatiques avec les tensions maximales247

II) Etude de l'influence des paramètres des nanofils sur les performances des micro-supercondensateurs.....250

- A) Influence du dopage des nanofils.....250
 - 1) Montages symétriques.....250
 - 2) Montages asymétriques.....252
- B) Influence de la longueur des nanofils.....253
- C) Influence de l'électrolyte.....257

III) Etude de la stabilité des micro-supercondensateurs avec les électrodes optimisées avec les nanofils de silicium.....260

- 1) Dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC260
- 2) Dans l'électrolyte EMI-TFSI.....260
- 3) Dans l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC.....263
- 4) Comparaison des différents électrolytes.....265

IV) Etude de la stabilité des micro-supercondensateurs avec des électrodes avec des nano-arbres de silicium.....267

- A) Avec des nano-arbres poussés via une croissance CVD.....267
 - 1) Dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.....267
 - 2) Dans l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC.....270
 - 3) Comparaison entre nano-arbres et nano-troncs.....273
 - 4) Comparaison des différents électrolytes.....274
- B) Avec des nano-arbres poussés via deux croissances CVD.....276
 - 1) Dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.....276
 - 2) Dans l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC.....278
 - 3) Comparaison des différents électrolytes.....280
 - 4) Comparaison nano-arbres/nanofils.....281

Conclusion du Chapitre V.....283

Références du Chapitre V.....286

Chapitre VI: Vers l'amélioration des performances des micro-supercondensateurs en silicium nanostructuré.....287

I) Amélioration de la préparation de surface.....289

- 1) Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde.....289
 - a) Choix du procédé de dépôt.....289
 - b) Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde.....289
- 2) Préparation de surface avec Si_3N_4290
- 3) Effet du passage à "l' ozone cleaner".....291
 - a) Effet sur les caractéristiques des électrodes.....292

b) Effet sur les performances des dispositifs.....	293
II) Nouvelles architectures de dispositifs.....	296
1) Dispositifs "cuvette".....	296
a) En creusant le silicium.....	297
b) En utilisant un « espaceur » entre les électrodes.....	299
2) Dispositifs interdigités.....	303
a) Choix des paramètres du dispositif.....	303
b) Choix du collecteur de courant.....	305
i) Caractérisation électrochimique du TiN.....	306
ii) Caractérisation électrochimique du TiN avec des nanofils.....	307
III) Intégrabilité de tels dispositifs dans les circuits de micro-électronique.....	310
1) Architecture d'un circuit intégré.....	310
a) Le front-end : Zone des transistors.....	311
b) Le back-end : zone froide.....	311
c) Augmentation du nombre de fonctionnalités sur les puces.....	311
2) Contraintes concernant la croissance des nanostructures de silicium.....	312
a) La température de croissance.....	312
b) Le catalyseur de croissance.....	312
i) Etat de l'art sur la présence d'or lors de la croissance des nanofils.....	313
ii) Catalyseurs alternatifs	313
c) Méthodes d'obtention des nanofils alternatives.....	314
3) Contraintes concernant l'électrolyte.....	314
Conclusion du Chapitre VI.....	316
Références du Chapitre VI.....	318
Conclusion générale.....	319
Perspectives.....	329
Annexe 1 : Caractéristiques des micro-supercondensateurs les plus performants reportés dans la littérature.....	335
Annexe 2 : Grandeurs physiques du silicium.....	339
Annexe 3: Choix de l'électrode de référence.....	339
Annexe 4: Conditions de croissances utilisées lors de la croissance de nano-arbres de silicium via une croissance CVD.....	341
Annexe 5: Croissance et caractérisation électrochimique de nanofils de silicium obtenus via une croissance dans un template d'alumine.....	343
Annexe 6: Croissance et caractérisation électrochimique de nanofils de silicium obtenus via une catalyse de cuivre	349
Liste des communications.....	353
Projets et Co-encadrement.....	355
Liste des abréviations.....	356

Introduction générale

Depuis les années 1990, l'électronique portable (téléphones et ordinateurs portables, smart phone, appareils photos numériques, GPS,...) connaît un véritable essor et envahit notre vie quotidienne. Dans la course à l'efficacité, ces appareils doivent être de plus en plus rapides, petits, performants et regroupés de multiples fonctionnalités. Les téléphones portables, par exemple, sont devenus intelligents avec les "smart phone" et permettent non seulement de téléphoner et d'envoyer des messages mais aussi de prendre des photographies, de naviguer sur internet, de servir de GPS,... et bien d'autres fonctionnalités vont apparaître dans les années à venir. Sur une puce micro-électronique sont donc regroupés différents capteurs et micro-dispositifs, ... Cette complexité entraîne des besoins énergétiques croissants en termes de puissance, d'autonomie et de durée de vie. Cela nécessite le développement de dispositifs de stockage de l'énergie performants, compacts et miniaturisés (micro-batteries et micro-supercondensateurs) pouvant être assemblés au plus proche du circuit micro-électronique et dans l'idéal directement sur la puce. La fabrication de ces derniers doit donc être compatible avec les procédés utilisés en micro-électronique (éviter les matériaux polluants les autres composants présents sur la puce (carbone, or,...), stabilité thermique des électrolytes supérieure à 280°C,...). Le marché de tels dispositifs se chiffre à plusieurs milliards d'exemplaires par an. De nombreux projets industriels sont dirigés vers l'élaboration de ces micro-sources sur les puces. Toutefois, les meilleures solutions retenues jusqu'à maintenant consistent en des micro-dispositifs qui sont fixés sur la puce une fois réalisés. La réalisation des micro-sources d'énergie directement sur la puce est donc l'un des défis majeurs du XXI^{ème} siècle.

Aujourd'hui, seules les micro-batteries utilisant les technologies de film mince sont commercialisées. Elles sont fixées sur la puce après avoir été fabriquées. Elles peuvent fournir de l'énergie pendant plusieurs heures mais souffrent des mêmes limitations que leurs homologues de plus grande dimension, à savoir de faibles densités de puissance, une durée de vie en cyclage limitée, une dégradation soudaine, des performances limitées à basses températures et des problèmes de sécurité associés à l'utilisation du lithium. De plus, elles sont généralement composées d'une couche mince de lithium métallique dont le point de fusion (180,5°C) est inférieur à la température du "solder reflow"ⁱ (plusieurs minutes à 280°C) utilisé lors de l'assemblage des différents composants sur la puce micro-électronique. Elles n'y résistent donc pas.

L'utilisation de micro-supercondensateurs permettrait de palier à ces limitations. Comme leurs homologues de grandes dimensions, leur utilisation est plus appropriée quand des pics de puissance élevée, une bonne stabilité au cyclage et une efficacité élevée entre la charge et la décharge sont requis. Ils peuvent être associés aux micro-batteries pour augmenter leur durée de vie, utilisés seuls comme source de puissance ou associés à des récupérateurs d'énergie ambiante (cellules photovoltaïques, thermoélectriques, récupérateurs d'énergie vibrationnelle,...) pour créer des sources d'énergie autonomes. Ces derniers pourraient aussi alimenter des réseaux de capteurs sans fils, des puces RFID couplées à des capteurs, divers équipements militaires, ... En effet, l'autonomie énergétique du soldat est un autre défi majeur du XX^{ème} siècle. De tels sources d'énergie doivent avoir une grande densité d'énergie et de puissance, une bonne stabilité thermique (>280°C), être opérationnels dans une grande gamme de température (-20°C/80°C), fiables et stables au cours du cyclage (>100 000 cycles). Étudiés depuis 12 ans, ces dispositifs ne sont encore

ⁱ Le « solder reflow » est une technique de collage utilisée pour regrouper différents dispositifs sur une même puce.

majoritairement qu'au stade de recherche fondamentale et appliquée. Ils utilisent principalement des électrodes à base de carbone ou d'oxydes métalliques et des électrolytes liquides. Seules de rares études présentent l'élaboration de micro-supercondensateurs tout solide. Les performances obtenues sont prometteuses mais leur intégration directement sur les puces de micro-électronique reste encore délicate (présence de matériaux non compatibles avec les conditions des salles blanches, électrolytes liquides,...).

L'élaboration de micro-supercondensateurs tout solide avec des électrodes à base de silicium faciliterait leur intégration directement sur les puces. Seuls quelques groupes ont étudiés la potentialité de l'utilisation du silicium comme matière active pour des micro-supercondensateurs. Les études peuvent être regroupées en trois catégories: celles utilisant du silicium poreux (massif ou nanofils), celles utilisant des nanofils de silicium recouverts d'une autre matière active (NiO ou SiC) et celles utilisant des nanofils de SiC. Ces deux dernières présentent des performances prometteuses mais le silicium n'est pas la matière active. D'autre part, la stabilité au cyclage a été rarement étudiée.

L'objectif de cette thèse est l'élaboration de micro-supercondensateurs constitués d'électrodes en silicium nanostructuré: des matériaux d'électrodes et des électrolytes à leur utilisation en dispositifs. Ces travaux de recherche, précurseurs dans le domaine et au laboratoire, ont été co-financés par le CEA et la DGA. Ils font aussi partis d'un projet européen (NEST) et d'un projet ANR (ISICAP), ayant commencés début 2013. Ceux-ci seront détaillés dans la partie « Perspectives ». Cette thèse a été réalisée en même temps que la mise en place d'une nouvelle thématique centrée sur le stockage de l'énergie à l'INAC.

Ce travail s'articule autour de quatre axes principaux :

- L'élaboration de nanostructures (nanofils et nano-arbres) de silicium par le mécanisme VLS (Vapeur Liquide Solide) en dépôt chimique en phase vapeur (« Chemical Vapor Deposition »-CVD).
- La caractérisation électrochimique de ces électrodes dans différents électrolytes (électrolytes organiques et liquides ioniques).
- L'étude des performances (Energie, Puissance, stabilité au cyclage...) de micro-supercondensateurs avec de telles électrodes.
- L'exploration de nouvelles pistes (traitements de surface, nouvelles architectures de micro-supercondensateurs...) pour améliorer leurs performances.

Les performances des micro-supercondensateurs composés d'électrodes en silicium nanostructuré peuvent être améliorées en travaillant à la fois sur le design des dispositifs, sur l'électrode et sur l'électrolyte. Les interactions entre les électrodes et l'électrolyte influencent fortement les performances obtenues. Ils doivent notamment être stables quand on les met en contact et répondre à différents autres critères.

L'électrode doit être stable en présence de l'électrolyte et pendant le cyclage, avoir un comportement capacitif, une grande surface développée ($E \propto C \propto S_{dev}$) et une faible résistance

1

interne ($P \propto \frac{1}{R}$). Dans un premier temps, le caractère capacitif et la stabilité des électrodes en silicium dans les différents électrolytes choisis ont été vérifiés. Une préparation de surface a été développée pour rendre le silicium stable en présence des électrolytes choisis.

Pour améliorer la capacité des électrodes, leur surface développée a été augmentée en les nanostructurant (nanofils et nano-arbres fortement dopés) par CVD via une catalyse d'or. Les paramètres des nanofils de silicium (diamètre, densité, longueur, dopage) peuvent être contrôlés précisément grâce à l'injection d'HCl lors de leur croissance. La longueur des nanofils est contrôlée par la durée de la croissance, le diamètre et la densité des nanofils par le catalyseur utilisé (colloïdes, film mince, croissance dans un template d'alumine) et le dopage par l'injection de gaz dopants (B_2H_6 pour un dopage de type p et PH_3 pour un dopage de type n) pendant la croissance des nanofils.

La croissance de branches sur les nanofils (i.e. des nano-arbres) permet d'augmenter encore plus la surface développée sur les électrodes. Les nano-arbres fortement dopés peuvent être obtenus soit via deux croissances CVD séparées par un nouveau dépôt de catalyseur en dehors du four CVD (Méthode 1) ou via une seule croissance CVD (Méthode 2). Dans tous les deux cas, le procédé débute par la croissance de nanofils de silicium à partir d'un film mince d'or évaporé ou de colloïdes d'or. Ces nanofils serviront de troncs. Ensuite, des gouttelettes de catalyseurs d'or sont créées le long des fils soit par un second dépôt de catalyseur hors du réacteur CVD soit par un recuit permettant la migration de l'or le long des nanofils. Enfin, la croissance des branches est réalisée. L'étude de l'influence des paramètres et méthodes de croissance sur la morphologie des nano-arbres a permis de les optimiser en vue d'obtenir la plus grande surface développée sur l'électrode, i.e. des nano-arbres fortement dopés longs, denses et hyperbranchés. L'influence de la morphologie et du dopage des nanostructures sur les performances des électrodes et des micro-supercondensateurs a été étudiée dans différents électrolytes.

L'électrolyte, quand à lui, doit être inerte vis-à-vis des matériaux de l'électrode, avoir une faible inflammabilité, une faible viscosité, une bonne conductivité ionique et une large fenêtre électrochimique (notée ESW et $ESW \propto U_{device}$ (P and $E \propto U_{device}^2$)). C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier des électrolytes organiques et des liquides ioniques. Dans un premier temps, nous avons choisi NEt_4BF_4 (1M), PC comme électrolyte organique, EMI-TFSI comme liquide ionique et un mélange liquide ionique/solvant organique EMI-TFSI (1M), PC.

Enfin, de nouvelles architectures de micro-supercondensateurs (configuration « cuvette » et interdiguées) sont en cours d'études pour en améliorer les performances.

Le chapitre I présente l'état de l'art sur les supercondensateurs, les micro-supercondensateurs et l'utilisation des électrodes à base de silicium pour des applications supercondensateurs. On trouvera les réponses aux questions suivantes :

A quoi servent-ils ? Quelles sont leurs différences par rapport aux accumulateurs ? De quels matériaux sont-ils composés ? Comment fonctionnent-ils ? Quelles sont leurs performances ? Quels

sont les dernières avancées pour les améliorer ? Quelles sont les études déjà réalisées sur des électrodes en silicium ? Quel est leur avenir ?

Le chapitre II est dédié à la croissance des nanostructures de silicium. Les différentes méthodes de synthèse et utilisations des nanofils de silicium sont décrites. Ensuite, l'état de l'art sur la croissance des nanofils de silicium et les conditions expérimentales utilisées sont exposées. Enfin, l'optimisation de la croissance de nano-arbres de silicium par CVD via différentes méthodes est détaillée après un bref état de l'art.

Le chapitre III explique les différentes méthodes expérimentales de caractérisation électrochimique mises en œuvre au chapitre IV et V, en particulier la voltampérométrie cyclique, le cyclage galvanostatique, la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le chapitre IV expose les résultats des caractérisations électrochimiques des électrodes en silicium massif, avec des nanofils puis des nano-arbres dans les différents électrolytes. L'étude de la stabilité des électrodes en présence des différents électrolytes et la détermination de la fenêtre électrochimique de tels systèmes ont été effectuées sur des électrodes en silicium massif. L'influence des paramètres des nanofils (longueur, diamètre, densité, dopage) a été étudiée dans les électrolytes NEt_4BF_4 (1M), PC et EMI-TFSI. L'influence de la morphologie des nano-arbres sur la capacité des électrodes a été réalisée dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

Le chapitre V est consacré à la caractérisation des micro-supercondensateurs avec les électrodes en silicium nanostructuré étudiées précédemment. La tension maximale d'utilisation dans les différents électrolytes a été déterminée par chronopotentiométrie. L'influence des paramètres des nanofils (longueur, dopage) a été étudiée dans les électrolytes NEt_4BF_4 (1M), PC et EMI-TFSI. Enfin, la stabilité au cyclage des électrodes à base des nanofils et des nano-arbres ayant la meilleure capacité (déterminée dans le chapitre IV) a été étudiée dans les différents électrolytes et avec différentes densités de courant.

Le chapitre IV met en avant les premiers résultats obtenus pour les différentes voies d'amélioration des performances des électrodes et des micro-supercondensateurs: nouvelles préparations de surface, nouveaux designs de dispositifs ("cuvette" et interdigités). La compatibilité des procédés utilisés avec ceux de la micro-électronique y sera aussi discutée.

Chapitre I

Etat de l'art sur les supercondensateurs et les micro-supercondensateurs

I) Les supercondensateurs

A) Généralités

- 1) Historique
- 2) Intérêt des supercondensateurs
- 3) Applications récentes des supercondensateurs

B) Mode de fonctionnement

- 1) Les différents types de supercondensateurs
- 2) Modèle de la double couche électrochimique
- 3) Grandeurs caractéristiques des supercondensateurs

C) Matériaux couramment utilisés

- 1) Composition générale
- 2) Matériaux des électrodes
- 3) Electrolyte

II) Les micro-supercondensateurs

A) Applications possibles

- 1) Utilisation comme source principale d'énergie
- 2) Utilisation couplé à des micro-batteries
- 3) Utilisation associé à des récupérateurs d'énergie ambiante

B) Fabrications et performances

- 1) Les différentes configurations possibles
- 2) Procédés de fabrication
- 3) Performances et voies d'amélioration

III) Electrodes de supercondensateurs à base de silicium

A) Modèle général de l'électrochimie des semi-conducteurs

- 1) Théorie du diagramme de bandes d'énergie d'un matériau
- 2) Définitions du niveau de Fermi
- 3) Description du phénomène
- 4) Détermination du potentiel de Bande Plate via l'équation de Mott-Schottky

B) Le silicium poreux

- 1) Massif
- 2) Nanofils

C) Nanofils de silicium recouvert d'une autre matière active

- 1) Par NiO
- 2) Par SiC

D) Nanostructures de SiC

I) Les supercondensateurs

A) Généralités

1) Historique

a) Découverte de l'électricité et de son stockage

L'électricité a été découverte à l'antiquité (vers 600 av. JC) par le philosophe Thales de Milet. Il observa que l'ambre jaune, préalablement frottée, possède des propriétés électrostatiques lui permettant d'attirer des corps légers à distance, tels que les cheveux ou encore une plume d'oiseau. Toutefois, ce phénomène ne fut nommé "électricité" (dérivé du mot grec « électron » qui désigne l'ambre jaune) qu'à la fin du XVI^{ème} siècle par le physicien anglais William Gilbert. Il établit aussi les premières lois dans le domaine de l'électricité et du magnétisme. A cette période, plusieurs scientifiques étudièrent la génération et les effets des charges statiques mais la conduction électrique n'a été mise en évidence qu'au début du XVIII^{ème} siècle par Stephen Gray et Granville Wheler. Ils différencient deux classes de matériaux : ceux capables de faire circuler le fluide électrique (les conducteurs) et ceux qui gardent le fluide électrique à leur surface (les isolants). En s'appuyant sur ces découvertes, le chimiste français Charles Dufay décrit l'existence de deux fluides électriques, l'électricité vitreuse (positive) et l'électricité résineuse (négative) et énonce en 1733, la loi fondamentale de l'électricité : « les charges semblables se repoussent et les charges dissemblables s'attirent ».

Au XVIII^{ème} siècle, l'étude de l'électricité est très populaire et de nombreuses expérimentations sont réalisées pour générer l'électricité ou pour électriser différents corps. C'est ainsi que Pieter Van Musschenbroek, professeur de physique à Leyde aux Pays-Bas, en voulant électriser de l'eau, a découvert qu'il était possible d'accumuler l'électricité, inventant par la même le premier condensateur, appelé « bouteille de Leyde »¹ (Figure I-1). Sa "capacité" était d'environ 1 nanofarad. Lors de son expérience, une tige métallique plongeant dans une bouteille à moitié remplie d'eau était reliée à une machine électrique. Pendant « l'électrisation » de l'eau, aucun phénomène particulier n'est observé, mais il ressentit une violente secousse lorsqu'il approcha son autre main de la tige métallique pour la retirer de l'eau.

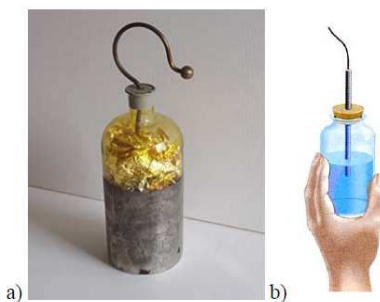


Figure I-1: Schéma (a) et photo (b) de la Bouteille de Leyde. La photo (b) présente une version améliorée de la Bouteille de Leyde sur laquelle est déposée une feuille métallique¹⁰⁴.

Source inépuisable de divertissement, cette expérience fut de nombreuses fois répétée et connue plusieurs améliorations. A Paris, l'Abbé Nollet remplaça l'eau par des feuilles de clinquantⁱ. L'anglais Winkler améliora la décharge obtenue en recouvrant la paroi externe avec une feuille d'étain. Daniel Gralath augmenta l'intensité de la décharge produite en combinant plusieurs bouteilles en parallèle dans une « batterie »².

Le fonctionnement du condensateur ne fut expliqué qu'à la fin du XVIIIème siècle par Benjamin Franklin. Il décrit que l'électrisation de la bouteille de Leyde entraînait un surcroît d'électricité (qualifiée d'électricité positive) à l'armature métallique interne reliée à la machine électrique et un défaut (qualifié d'électricité négative) à l'armature externe. Un flux d'électricité se produit pour rétablir l'équilibre entre les deux armatures lorsqu'elles sont réunies. Selon sa théorie, le flux d'électricité ne peut traverser le verre et les charges électriques de signe contraire s'y accumulent en surface de part et d'autre. A la même époque, la notion de « capacité » fut introduite pour définir la quantité d'électricité pouvant être accumulée par un corps. Alessandro Volta utilisa ce terme pour établir la relation entre la capacité (C), la quantité d'électricité stockée (Q) et le potentiel électrique (U) défini par $Q=CU$. L'académicien français Charles Augustin Coulomb établit la loi fondamentale de la force électrostatique : la force entre deux objets électrisés est inversement proportionnelle au carré de la distance qui les sépare.

Au XIXème siècle, le physicien et chimiste anglais Mickael Faraday donna son nom au Farad, l'unité de capacité électrique et introduit la notion de champ électrique: le champ électrique dépend du potentiel électrique des armatures du condensateur et de l'épaisseur du diélectrique qui les sépare.

Actuellement, le condensateur est un composant très utilisé dans l'électronique pour le traitement de signaux périodiques (filtrage,...) et la séparation du courant alternatif et du courant continu (ce dernier étant bloqué par le condensateur). Ils sont constitués de deux petites plaques ou feuilles métalliques séparées par un isolant pouvant être enroulées sur elles-mêmes. Les charges sont stockées en surface des armatures métalliques. La capacité, du picofarads à quelques centaines de microfarads, augmente avec la surface des électrodes.

b) Invention des supercondensateurs

Pendant la deuxième moitié du XIXème siècle, le physicien Hermann Von Helmholtz explique le principe du stockage de l'énergie dans la double couche électrochimique formée à l'interface électrode/électrolyte, sur lequel repose le fonctionnement des supercondensateurs. Suite à l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un électrolyte, la décomposition de l'électrolyte fait apparaître un seuil de tension en dessous duquel le comportement du système était principalement capacitif. Ce principe sera détaillé au

ⁱ Métal recouvert d'or ou d'argent

paragraphe I-B-1-a C'est aussi à cette période que furent développés les premiers accumulateurs électrochimiques.

Cependant ce n'est qu'en 1957 que fut déposé le premier brevet relatif aux supercondensateurs par Howard Becker du groupe américain General Electric³. Ils étaient composés avec des électrodes en carbone poreux et un électrolyte aqueux à base d'acide sulfurique et avaient une capacité de plusieurs farads. Le lien entre les travaux sur la "double couche électrochimique" de Helmholtz, Gouy, Chapman, Stern et Grahame et ces dispositifs n'est effectué qu'en 1962⁴ grâce aux travaux de l'entreprise SOHIO (Standard Oil Company Of Ohio). Cette dernière breveta aussi en 1970 des dispositifs de haute densité d'énergie fonctionnant à des tensions plus élevées grâce à l'utilisation d'électrolytes organiques (acétonitrile, propylène carbonate)⁵. Ils cédèrent leur brevet à la société japonaise NEC qui commercialisa les premiers supercondensateurs en électrolyte aqueux en 1971 sous le nom de "supercapacitors™ ®"⁶. Principalement utilisés pour la sauvegarde de mémoire informatique, ils avaient une petite taille et de faibles performances (capacités de quelques farads, énergie spécifique de l'ordre de 0,5 Wh.kg⁻¹). A la fin des années 70 et au cours des années 80, plusieurs entreprises se lancent dans la production de supercondensateurs : Panasonic (Matsushita Electric Industrial Company) développe en 1978 la série "Gold Capacitor", également dédiée à la sauvegarde mémoire et commercialise les premiers dispositifs avec un électrolyte organique. La société américaine Elnaⁱⁱ sort, en 1987, une série sous forme de pile bouton baptisée "Dynacap ®", pour des applications de faible puissance. A la même époque, les supercondensateurs de forte puissance sont développés principalement pour des applications militaires et en électronique de puissance. Le marché des supercondensateurs explosera à partir de 1990 en même temps que la commercialisation des premières batteries Li-ions. Les supercondensateurs actuels ont des densités d'énergie comprises entre 1 et 10 Wh.kg⁻¹ et des densités de puissance pouvant aller jusqu'à 20 kW.kg⁻¹⁷. Le Tableau I- 1 présente quelques exemples de supercondensateurs commerciaux et leurs principaux fabricants^{8,9,10,11}. Maxwell, Batscap (filiale du groupe Bolloré) sont les leaders mondiaux dans le domaine des supercondensateurs de puissance. Ils sont commercialisés par plusieurs entreprises comme Matsushita (Panasonic-AL135-137), Asahi Glass (AL130), NEC (AL138), Polystor, Econd, ESMA, ELIT, CAP XX, SuperFard, EPCOS (Matsushita et Siemens), SAFT (AL 141, 142) et les leaders mondiaux dans les supercondensateurs de puissance Maxwell et Batscap.

De nos jours, l'intérêt porté aux économies d'énergie, aux véhicules électriques et hybrides et à la quête de l'efficacité et de la multifonctionnalité des systèmes de micro-électronique permet à la recherche sur le stockage électrochimique de l'énergie un domaine d'être en plein essor. En particulier, depuis les années 2000, des versions miniaturisées des supercondensateurs (appelées micro-supercondensateurs) facilement intégrables dans les circuits de micro-électroniques sont à l'étude.

ⁱⁱ Elna: Société américaine spécialisée dans la fabrication de condensateurs électrolytiques et supercondensateurs-<http://www.elna-america.com/>

Tableau I- 1: Caractéristiques des différents supercondensateurs actuellement commercialisés^{8,9,10,11}

Entreprise	Tension -V	Capacité -F	Rsérie -mΩ	Energie spécifique -Wh.kg ⁻¹	Puissance maximale -kW.kg ⁻¹	Masse -kg
<i>Batscap-France</i>	2,7	2 600	0,3	5,3	20	0,5
<i>Maxwell-USA</i>	2,7	3 000	0,3	5,2	11,4	0,55
<i>EPCOS- Japon/Allemagne</i>	2,7	3 400	0,45	4,3	6,7	0,6
<i>NessCap-Corée</i>	2,7	5 000	0,33	5,44	5,2	0,93
<i>Nippon Chemi- Con-Japon</i>	2,5	2 400	0,8	4	3,8	0,52
<i>LS-Cable-Corée</i>	2,8	3 000	0,3	5,2	10,4	0,63

Les termes "condensateur électrochimique", "supercondensateur", "condensateur à double couche électrochimique", "condensateur électrochimique" et "ultra-condensateur" sont employés indifféremment dans la littérature. Dans la suite de cette thèse, seul le terme supercondensateur sera utilisé pour les décrire.

2) Intérêt des supercondensateurs

a) Les différents types de stockage de l'énergie électrique

Les dispositifs de stockage de l'énergie (accumulateurs, batteriesⁱⁱⁱ, supercondensateurs,...) sont caractérisés par deux grandeurs principales: l'énergie qui correspond à la quantité de charges électriques pouvant être stockées, et la puissance, qui est définie par la quantité d'énergie par unité de temps que peut fournir le système. Le diagramme de Ragone (densité de puissance en fonction de la densité d'énergie) permet de comparer les performances des différents dispositifs. Il est représenté Figure I-2.

L'énergie électrique peut être stockée suivant deux mécanismes: l'un impliquant des processus faradiques, c.a.d des réactions électrochimiques et l'autre impliquant des processus non faradiques, c.a.d le stockage de l'énergie est électrostatique et n'implique aucune réaction chimique. Les caractéristiques des systèmes (capacité, énergie, puissance, stabilité,...) sont différentes suivant le mécanisme mis en jeu.

ⁱⁱⁱ Une batterie est un ensemble d'accumulateurs groupés en série.

i) Stockage de type condensateur: Processus non faradiques

Les condensateurs diélectriques et les supercondensateurs purement capacitifs stockent l'énergie suivant un processus non-faradique. L'énergie est stockée grâce à l'accumulation de charges (condensateurs diélectriques) ou d'ions (supercondensateurs) à la surface des électrodes. Il n'implique aucune modification chimique ou structurale du matériau. Il est donc rapide et entièrement réversible. Ces systèmes permettent donc de délivrer de grandes densités de puissance pendant une durée de vie théoriquement illimitée. En réalité, dans le cas des supercondensateurs, elle est limitée à environ 1 000 000 cycles¹² à cause de la dégradation de l'électrolyte, de la matière active ou la corrosion des collecteurs de courant lors du cyclage électrochimique.

La quantité de charge stockée à la surface des matériaux est proportionnelle à la fois à la tension appliquée et à la surface développée aux électrodes (Formule I-1).

Dans un condensateur diélectrique ou un supercondensateur, la capacité surfacique (C_s) peut être calculée selon la formule suivante :

$$C_s = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_r \times S_{dev}}{d \times S} \quad \text{(Formule I- 1)}$$

avec :

- C_s la capacité surfacique (F.m²)
- ϵ_0 la permittivité du vide (F.m⁻¹)
- ϵ_r la permittivité relative du diélectrique ou de l'électrolyte
- S_{dev} la surface développée sur les électrodes (m²)
- d la distance entre les deux électrodes (m)
- S la surface géométrique des électrodes (m²)

Les électrodes des condensateurs diélectriques sont planes ($S = S_{dev}$) alors que celles des supercondensateurs sont nanostructurées et microstructurées et ont une surface développée supérieure à la surface géométrique ($S < S_{dev}$). La surface développée sur ces dernières est donc plus importante. La capacité des supercondensateurs est donc supérieure à celle des condensateurs diélectriques. La densité d'énergie est proportionnelle à la capacité (Formule I-5). Ainsi, pour une même tension d'utilisation, la densité d'énergie stockée dans les supercondensateurs est supérieure à celle stockée dans les condensateurs diélectriques.

ii) Stockage de type accumulateur: Processus faradiques

Les accumulateurs et les piles stockent l'énergie via des processus faradiques, c.a.d des réactions d'oxydo-réduction. Ces dernières ont lieu dans tout le volume du matériau et permettent donc de stocker de grandes densités d'énergie. Toutefois, leur densité de puissance est limitée à cause de la cinétique des réactions et du transport de matière aux électrodes. Leur

durée de vie est généralement limitée à quelques milliers de cycles. En effet, les matériaux (électrodes et électrolytes) peuvent être rapidement dégradés par les transformations (chimiques et morphologiques) qui se produisent lors du cyclage (modification de la composition chimique, de l'état d'oxydation, du volume, apparition de produits de réaction (gaz...)). De plus, les réactions électrochimiques mises en jeu n'ont généralement pas un rendement de 100 % à cause des réactions parasites pouvant se produire (décomposition du solvant, perte du contact électronique avec le collecteur de courant du à un changement de phase...).

En résumé, les accumulateurs et les piles possèdent une grande densité d'énergie, avec une faible densité de puissance et une durée de vie limitée. La quantité d'énergie stockée dépend de la quantité de matière sur les électrodes.

iii) Stockage de type pseudo-supercondensateur: Processus faradiques avec une réponse capacitive

Les pseudo-supercondensateurs stockent l'énergie via des réactions d'oxydoréductions rapides et réversibles en surface du matériau. La signature électrochimique est semblable à celle des supercondensateurs purement capacitifs : la charge dépend linéairement de la tension appliquée. En résumé, les pseudo-supercondensateurs stockent l'énergie grâce à des réactions faradiques mais avec une réponse globale capacitive. Les oxydes RuO_2 et MnO_2 et les nitrures MOxNy , VN et TiN stockent l'énergie via de tels procédés^{iv}.

Les pseudo-supercondensateurs permettent de stocker une densité d'énergie plus élevée mais une puissance plus faible que les supercondensateurs purement capacitifs. D'autre part, leur durée de vie est généralement plus courte car les électrodes se dégradent plus rapidement à cause des réactions d'oxydoréductions mises en jeu pendant le cyclage.

b) Intérêt des supercondensateurs

On recense aujourd'hui trois grands types de systèmes de stockage de l'énergie électrique : les condensateurs diélectriques, les supercondensateurs et les accumulateurs électrochimiques. Ils sont caractérisés par la densité d'énergie (Formule I-5) et de puissance (Formule I-6) La densité d'énergie correspond au nombre de charges stockées par unité de surface, de volume ou de masse. La densité de puissance est la quantité d'énergie fournie par unité de temps et par unité de surface, de volume ou de masse. Par exemple, dans le cas d'un véhicule électrique, la densité d'énergie est liée à son autonomie et la densité de puissance à sa vitesse. Les densités de puissance et d'énergie de ces différents systèmes peuvent être comparées grâce au diagramme de Ragone (Figure I-2).

^{iv} Certains auteurs considèrent comme « pseudo-supercapacitifs » tous les matériaux qui stockent l'énergie via des réactions faradiques surfaciques, y compris ceux qui n'ont pas une réponse électrochimique caractéristique des supercondensateurs. C'est le cas des polymères conjugués conducteurs, des oxydes de nickel et d'étain, des carbones fonctionnalisés avec des molécules électroactives...

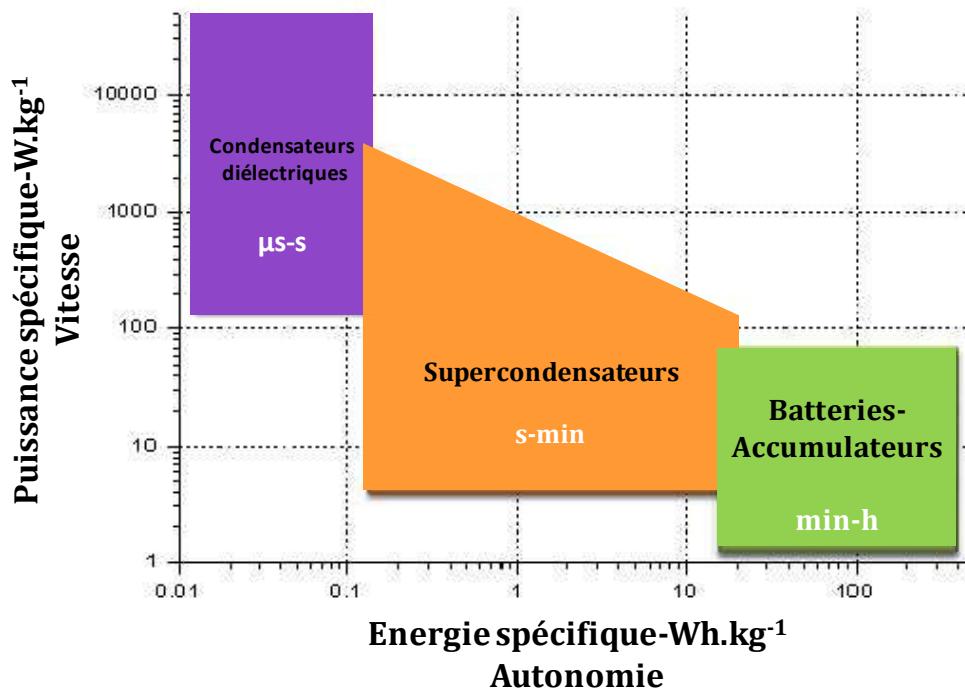


Figure I- 2: Diagramme de Ragone¹³ représentant la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique des différents systèmes de stockage de l'énergie

Le Tableau I- 2 donne une comparaison des principales caractéristiques des supercondensateurs, des condensateurs diélectriques et des accumulateurs¹⁴.

Comme expliqué précédemment, les accumulateurs possèdent une grande densité d'énergie (30-250 $Wh.kg^{-1}$) mais une faible densité de puissance (≤ 20 $kW.kg^{-1}$). A l'opposée, les condensateurs diélectriques possèdent de grandes densités de puissance ($>> 50$ $kW.kg^{-1}$) mais de faibles densités d'énergie ($< 0,1$ $Wh.kg^{-1}$). Les supercondensateurs se placent entre ces deux types de systèmes, aussi bien en termes d'énergie (1-10 $Wh.kg^{-1}$) que de puissance (1-20 $kW.kg^{-1}$). Contrairement aux batteries qui fournissent de l'énergie sur une longue durée (plusieurs heures), les supercondensateurs délivrent des forts pics d'énergie en des temps très courts (plusieurs secondes à quelques minutes).

Ils possèdent une plus grande durée de vie (plus de 1 000 000 cycles¹²) que les batteries (quelques milliers de cycles), un rendement énergétique supérieur (de l'ordre de 95 % alors qu'il est inférieur à 80 % pour les batteries) et se rechargent plus rapidement (quelques secondes pour un supercondensateur contre quelques heures pour une batterie). Avec un électrolyte judicieusement choisi, ces systèmes peuvent aussi être utilisés dans des conditions climatiques extrêmes grâce à leur rendement coulombique élevé à basse température. Par conséquent, ils sont destinés à des applications de puissance qui nécessitent une densité d'énergie élevée et une longue durée de vie.

Tableau I- 2: Comparaison des performances des accumulateurs électrochimiques, des condensateurs et des supercondensateurs purement capacitifs^{13,14,15,16}

	Condensateur	Supercondensateur	Accumulateur électrochimique
Principe de fonctionnement	Electrostatique: Adsorption des charges diélectriques à la surface des électrodes	Electrostatique: Adsorption des ions à la surface des électrodes	Réactions faradiques
Puissance maximale-kW.kg⁻¹	>>50	de 1 à 20	≤20
Energie maximale-Wh.kg⁻¹	<0,1	de 1 à 10	30-250
Durée de vie - Cycles	infinie	1 Million	≈ 10 000
Temps de charge/décharge	μs-ms	quelques secondes	15 minutes-quelques heures
Rendement énergétique	≈ 100%	> 95%	≈ 85%

3) Applications récentes des supercondensateurs

L'essor des nouvelles technologies (informatique, téléphonie mobile, ...) et l'intérêt grandissant des gouvernements pour les énergies alternatives et véhicules électriques a entraîné la croissance du marché des supercondensateurs. Grâce à leur large gamme de capacité (de quelques farads à plus de 5000 Farads), ils peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, militaire ou civil, stationnaire ou embarqué quand un pic de puissance sur une courte période (quelques secondes) doit être fourni.

a) Domaine militaire

Ils équipent déjà de nombreux dispositifs militaires comme les émetteurs radio, les alimentations électriques de secours et de capteurs autonomes, le contrôle de niveaux d'eau dans les ballasts des sous-marins, les détonateurs, les lasers pulsés, les systèmes d'orientation des radars de suivis des missiles balistiques et de satellites (Figure I- 3-b) Ils sont également

envisagés dans des technologies émergentes comme les chaînes cinématiques^v des véhicules hybrides ou encore les canons électriques pour la propulsion de projectiles à très grande vitesse. Actuellement, la "Direction Générale de l'Armement" (DGA) teste certains de ses équipements au moyen d'une plateforme d'essais électriques mobile ECCE (Essais des Composants d'une Chaîne Electrique)¹⁷ équipée de supercondensateurs (Figure I- 4a).

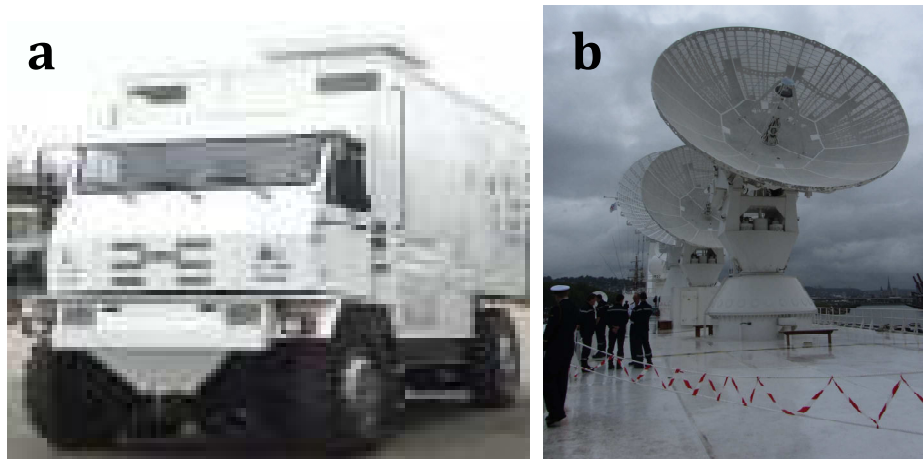


Figure I- 3 : Application de supercondensateurs dans le domaine militaire. (a) Véhicule hybride lourd de la plateforme expérimentale ECCE¹⁷ utilisée par la DGA. (b) Radars de surveillance aérienne (satellites, missiles balistiques,...) fabriqués par Thalès et localisés sur le navire militaire « Le Monge » (Photo prise lors de l'Armada-Rouen-Juin 2013).

b) Domaine des transports

Le domaine des transports en est particulièrement demandeur car les supercondensateurs possèdent des temps de charge et de décharge compatibles avec les phases de freinage et d'accélération.

Dans un véhicule hybride, l'association d'un supercondensateur à la batterie permet d'absorber les demandes instantanées de forte puissance (démarrage, accélération) ce qui la soulage et permet de prolonger leur durée de vie. Il récupère aussi l'énergie perdue lors du freinage. Plusieurs constructeurs automobiles intègrent des supercondensateurs dans leurs véhicules^{18,19,20,21} (Toyota, BMW, Renault, PSA-Citroën, Honda, Mazda, Bolloré/Batscap). Par exemple, à Paris, les voitures de location du dispositif « Autolib », sont totalement électriques et fonctionnent grâce à des batteries Li-polymères associées des supercondensateurs¹⁵ (Figure I- 4).

Ils commencent aussi à être intégrés dans les transports publics urbains (camion-benne, autobus, tramways et métro) pour récupérer l'énergie lors des freinages ou pour les rendre autonome entre deux arrêts. Ils fonctionnent par "sauts de puce": l'énergie récupérée lors d'un

^v La chaîne cinématique d'un véhicule correspond à l'ensemble des éléments de transformation de l'énergie chimique (essence, électricité,...) en énergie mécanique (mouvement du véhicule). Elle est composée du moteur, de l'embrayage, de la boîte de vitesse, de l'arbre de transmission, du pont différentiel, du réducteur de roue et des roues.

arrêt permet au véhicule d'aller jusqu'au prochain. Testé dès 2001 dans le métro de Cologne et Madrid par Siemens, le système SITRAS SES équipe aujourd'hui les métros de Madrid, Cologne, Dresde, Bochum et Pékin^{22,23,24}. La consommation d'énergie, les coûts de fonctionnement et la pollution sont réduits. Leur utilisation pour la récupération de l'énergie de freinage du tramway permet de réaliser des économies d'électricité de 20%²⁵. A Manheim, le système MITRAC utilisé pour le tramway permet une réduction de 50 % de la puissance maximum exigée au réseau. A Nüremberg et dans le New-Jersey, la consommation en carburant des bus hybrides a été diminuée de 20% grâce à l'utilisation de 228 supercondensateurs²⁶. L'esthétique des villes est aussi améliorée: les centres villes sont désencombrés des fils électriques aériens. Par exemple, le groupe Alstom a installé des supercondensateurs sur la ligne T3 du Tramway parisien pour s'affranchir des câbles caténaires lors du franchissement de carrefours et faciliter l'intégration des tramways dans le paysage urbain (Figure I- 4 b-c).



Figure I- 4: Application des supercondensateurs dans le domaine du transport. (a) Voiture électrique "Blue Car" de Bolloré utilisée pour le service Autolib¹⁸. Véhicule hybride lourd de la plateforme expérimentale ECCE¹⁷ utilisée par la DGA. (b) Utilisation du système SITRA SES de Siemens en station du tramway de Dresde²² (Allemagne). (c) Utilisation du système MITRAC sur le tramway de Manheim²³ (Allemagne).

c) Domaine de la logistique

Les supercondensateurs équipent des grues portuaires motorisées, par exemple au Japon (Figure I- 5)²⁷. Ils permettent de récupérer l'énergie cinétique lors de la descente du plateau porteur et de la restituer en phase de levage. Grâce à ce système, la consommation de carburant est diminuée de 30% et les émissions de CO₂ de 25%.



Figure I- 5: Grues aéroportuaires au Japon combinant un moteur diesel et des modules de supercondensateurs¹⁴.

d) Utilisation dans des applications courantes

Ils peuvent aussi alimenter des sous-ensembles autonomes comme l'ouverture d'urgence des portes de l'A380 ^{27,25} ou être intégrés dans le système d'orientation des pales d'éolienne¹⁵ comme le fait le groupe allemand Enercon²⁸.

Ils sont également utilisés comme source d'énergie primaire pour l'alimentation de nombreux appareils portables qui nécessitent des pics de puissance (outillage, jouets, sauvegarde de mémoire, défibrillateur, appareils photo (Figure I- 6) ...) ^{15,25, 29,30,31,32}.



Figure I- 6: Diverses applications courantes des supercondensateurs: (a) souris sans fils équipée de supercondensateurs pour une recharge instantanée³⁰ (Genius DX-Eco). (b) Carte graphique équipée de supercondensateur de type NEC Proadlizer³¹. (c) Cellule utilisant des supercondensateurs pour améliorer les flashes de téléphone portable³².

e) Domaine "réseau électrique"

Ils sont aussi utilisés pour palier aux défaillances de courtes de durée du réseau électrique dans des systèmes d'alimentation sans interruption³³. En effet, 98% des défaillances électriques (chute de tension ou coupure électrique) durent moins de 10 secondes dans les applications faible tension.

f) Domaine "électronique de puissance"

Les applications de l'électronique de puissance nécessitent des composants de stockage d'énergie électrique de faible poids et de volume. Le choix de ce système dépend de la puissance requise par l'application. Un stockage d'énergie nécessitant peu de puissance (lent) sera assuré par une batterie et un stockage nécessitant beaucoup de puissance (rapide) sera assuré par un condensateur. Le remplacement de ces derniers par des supercondensateurs permet de rendre les circuits de micro-électronique plus efficaces et plus rapides. Toutefois, leur intégration est encore délicate car les procédés de fabrication des supercondensateurs doit être rendu compatible avec ceux de la micro-électronique. Une nouvelle gamme de dispositifs, les micro-supercondensateurs est à l'étude (voir Chapitre I-II).

B) Mode de fonctionnement

1) Les différents types de supercondensateurs

Il existe trois types de supercondensateurs différenciés par leur mode de fonctionnement qui est reliée à la matière active utilisée: les supercondensateurs à double couche électrochimique, les supercondensateurs pseudo-capacitifs¹³ et les supercondensateurs hybrides³⁴.

a) Les supercondensateurs à double couche électrochimiques

Comme les condensateurs diélectriques, les supercondensateurs à double couche électrochimique stockent l'énergie de manière purement électrostatique. Les armatures métalliques du condensateur sont remplacées par des électrodes en carbone poreux de grande surface spécifique et le diélectrique par l'électrolyte. Dans les supercondensateurs, les ions de l'électrolyte sont adsorbés (charge) et désorbés (décharge) à la surface de la matière active (généralement du carbone) lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les deux électrodes. La Figure I- 7 ci-dessous présente schématiquement la structure du supercondensateur à double couche électrochimique à l'état déchargé (Figure I- 7a), c'est-à-dire lorsque aucune différence de potentiel n'est appliquée entre les deux électrodes et à l'état chargé (Figure I- 7b) lorsque les électrodes sont polarisées.

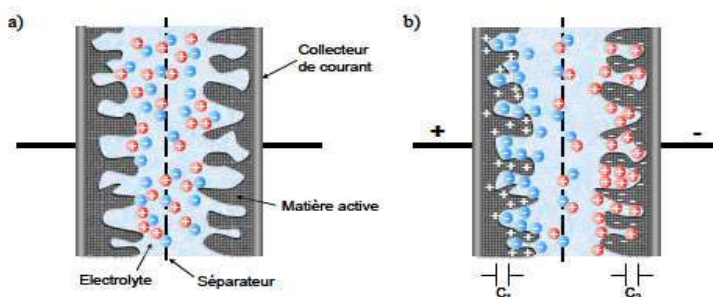


Figure I- 7: Schéma d'un supercondensateur à l'état déchargé (a) et à l'état chargé (b) ¹⁰⁴

Lors de la charge du système, les anions de l'électrolyte sont adsorbés dans les pores de la matière active à la surface de l'électrode chargée positivement et à l'inverse les cations sont adsorbés à la surface de l'électrode chargée négativement. Lors de ce processus, il y a formation d'une double couche électrochimique³⁵ à l'interface matière active/électrolyte. Elle a été expliquée au XX^e siècle par Helmholtz³⁶ (1879), Gouy^{37,38} (1910), Chapman³⁹ (1913), Stern⁴⁰ (1924) et Grahame^{41,42} (1948) et décrit l'évolution du potentiel à l'interface électrode/électrolyte. Le modèle de la double couche électrochimique sera détaillée ultérieurement (Chapitre I-I-B-2).

Durant les quinze dernières années, la densité d'énergie et de puissance de ces supercondensateurs n'a fait qu'augmenter pour atteindre respectivement environ 5 Wh.kg⁻¹ et 20 kW.kg⁻¹ pour les plus performants. Leur domaine d'application a été très largement élargi, notamment dans le domaine des transports (les véhicules électriques ou hybrides et les transports en commun urbains). L'enjeu des prochaines années est de doubler la densité d'énergie de ces systèmes pour continuer à étendre leur domaine d'application.

b) Les supercondensateurs pseudo-capacitifs

Dans les supercondensateurs dits pseudo-capacitifs, aussi appelés pseudo-supercondensateurs, des réactions faradiques réversibles et rapides ont lieu à la surface de la matière active. La capacité et leur densité d'énergie sont donc augmentées mais leur vieillissement pendant le cyclage est plus rapide que pour les supercondensateurs à double couche électrochimique. Ce type de supercondensateur est donc adapté pour des applications ne nécessitant pas un grand nombre de cycles mais une importante densité d'énergie.

La capacité stockée est dépendante de la quantité de charges transférées (elle-même dépendante de la tension appliquée). Ainsi, plus les réactions redox à la surface de la matière active mettent en jeu un nombre maximal de degrés d'oxydation dans la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé, plus la capacité stockée sera importante.

La capacité (C) est donnée par la formule suivante :

$$C = \frac{dQ}{dU} \quad \text{(Formule I- 2)}$$

avec :

- C la capacité (F)
- Q la charge électrique (C)
- U la tension de cellule (V)

Trois types de matériaux permettant d'obtenir une pseudo-capacité sont particulièrement étudiés : les oxydes métalliques⁴³ tels que RuO₂^{44,45,46}, MnO₂^{47,48,49},^{50,51} et les polymères conducteurs électroniques^{52,53},^{54,55,56} dans une moindre mesure car leur signature n'est pas parfaitement pseudo-capacitive. Le carbone fonctionnalisé avec des molécules électroactives^{57,58}

n'est pas un matériau pseudo-capacitif car il présente à la fois un stockage capacitif et un stockage faradique bien défini à un potentiel qui dépend de l'électroactivité des molécules greffées. Toutefois, il s'agit d'une stratégie intéressante pour augmenter significativement la capacité des supercondensateurs à double couche classique, au même titre que les matériaux pseudo-capacitifs.

Ces matériaux présentent un intérêt certain puisque la pseudo-capacité obtenue avec de tels systèmes est supérieure à celle des matériaux carbonés utilisant un stockage de double couche.

c) Les supercondensateurs asymétriques et hybrides

Les supercondensateurs asymétriques et hybrides sont composés de deux électrodes dissymétriques: une électrode purement capacitive et une électrode stockant pseudo-capacitive ou de type batterie ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, PbO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, etc...). Ils bénéficient des avantages de chaque type de fonctionnement: une grande densité d'énergie pour l'électrode faradique ou pseudo-capacitive et une grande densité de puissance pour l'électrode capacitive. Plusieurs associations existent: une électrode à base de carbone avec une électrode pseudo capacitive à base d'oxyde métallique^{50, 51, 59} ou de polymère conducteur électroniques^{13, 60, 61}, ou avec une électrode à insertion de Lithium^{13, 34, 62, 63, 64} ou composite à base de lithium. Par exemple, Nippon Chemicon a récemment développé des systèmes hybrides en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / nanofibres de carbone⁶⁵. Les supercondensateurs possédant du lithium sont appelés "Li-ion capacitor".

De plus, cette combinaison d'électrode permet d'augmenter la tension de cellule et donc obtenir une plus grande densité d'énergie par rapport aux supercondensateurs symétriques. Par exemple, la tension de fonctionnement dans un électrolyte aqueux a été augmenté de 1,2V à 2V pour un système asymétrique carbone activé/ MnO_2 ⁵¹.

Toutefois, ces systèmes sont stables sur un nombre de cycles de charge/décharge plus limité que les supercondensateurs à double couche électrochimique (environ quelques dizaines de milliers). Ils sont donc destinés à des applications spécifiques nécessitant une grande densité d'énergie et de puissance mais une durée de vie limitée.

2) Modèle de la double couche électrochimique

A l'équilibre thermodynamique, les anions et les cations d'un électrolyte "libre" (soumis à aucune force extérieure) sont répartis de manière homogène. Cette homogénéité va être brisée lors de la polarisation des électrodes suite à l'application d'une différence de potentiel. L'électrode négative possédera un excès d'électron qe et inversement pour l'électrode positive qui aura un déficit de charge $-qe$. Ces charges libres dans les électrodes vont venir se positionner dans la région proche de l'interface électrode/électrolyte et donc créer un champ électrostatique. Celui-ci va imposer une réorganisation des ions dans l'électrolyte afin d'obtenir l'électroneutralité. Il va donc se créer à chaque interface un excès d'ions de charge opposée et de taille similaire à celles présentes dans l'électrode: c'est la "double couche électrochimique". Elle a

été expliqué au XX^e siècle par Helmholtz ³⁶(1879), Gouy ^{37, 38} (1910), Chapman ³⁹ (1913), Stern ⁴⁰ (1924) et Grahame^{41, 42} (1948). Leurs modèles successifs sont expliqués ci-dessous.

-Le modèle d'Helmholtz³⁶

En 1879, Helmholtz en propose un modèle très basique: les ions en solutions dans l'électrolyte forment une monocouche compacte et compensent l'excès de charges à la surface du métal (Figure I- 8). Les excès de charges sont localisés sur deux plans parallèles, le premier plan correspondant aux excès de charges dans l'électrode et le second aux excès d'ions dans l'électrolyte. La variation de potentiel électrique est linéaire entre ces deux plans. Les charges accumulées y sont identiques mais de signes opposés. La capacité de la double couche peut donc être décrite par la Figure I-8.

L'épaisseur de la double couche (d) correspond à la distance entre l'axe du plan formé par l'alignement des ions et la matière active.

Le modèle bidimensionnel d'Helmholtz est incomplet car il ne tient pas compte de l'agitation thermique naturelle des ions, qui tend à homogénéiser la concentration des ions dans l'électrolyte et néglige la présence de contre ions.

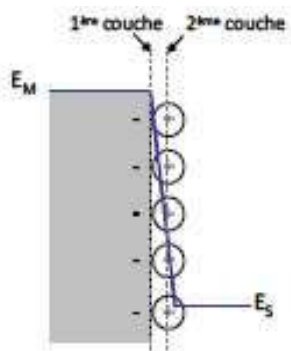


Figure I- 8: Modèle de la double couche électrochimique de Helmholtz à la surface d'une électrode polarisée

-Le modèle de Gouy-Chapman

Dans les années 1910, Gouy^{37, 38} et Chapman³⁹ propose un modèle mathématique prenant en compte la distribution des espèces, l'agitation thermique et le potentiel dans l'électrolyte. La seconde couche plane est remplacée par une couche diffuse dont le potentiel diminue exponentiellement en fonction de la distance par rapport à l'interface (Figure I- 9). Lorsque le potentiel de l'électrode augmente, le potentiel de la double couche diminue d'autant plus rapidement car la couche diffuse est plus compacte à la surface de l'électrode. Les ions sont aussi considérés comme des charges ponctuelles, c'est-à-dire sans molécules de solvant autour. Cette considération entraîne une surestimation de la capacité quand la densité de charge est très élevée à la surface.

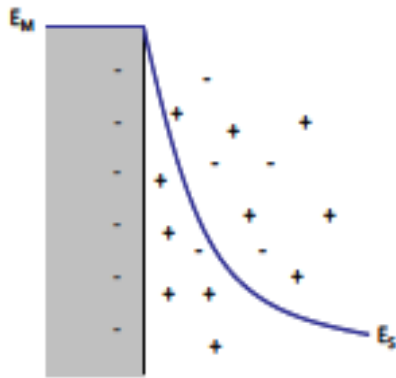


Figure I- 9: Modèle de la double couche électrochimique de Gouy-Chapman composée de charges ponctuelles

-Le modèle de Stern

En 1924, Stern⁴⁰ combine les modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman et considère que les ions avec leur couche de solvation possèdent un certain volume, ce qui les empêche de s'approcher en deçà d'une certaine distance de la surface de l'électrode. C'est le modèle de la double couche électrochimique que nous employons de nos jours. L'excès d'ions accumulé à la surface de l'électrode est réparti entre une couche compacte proche de la surface (dite de Helmholtz) et une couche diffuse (dite de Gouy-Chapman). Les premiers ions de la couche diffuse ne sont pas directement à la surface mais à une certaine distance (0,5 – 2 nm selon la nature de l'électrolyte, aqueux ou organique) de celle-ci (Figure I- 10).

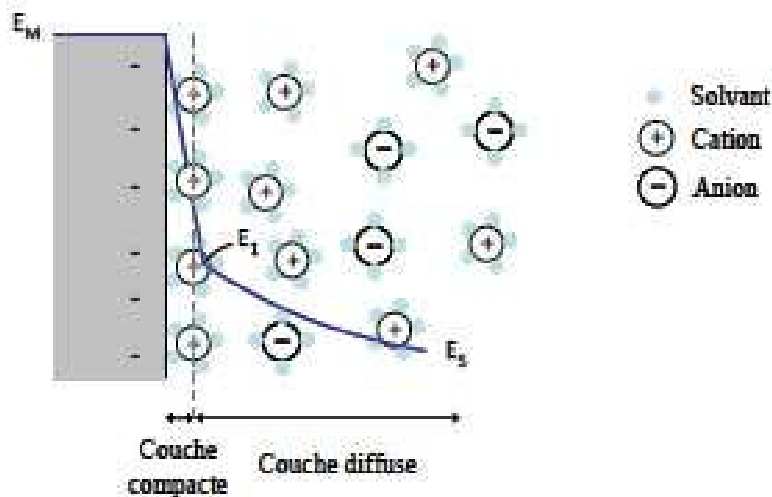


Figure I- 10: Modèle de la double couche électrochimique de Stern pour une taille d'ion définie combinant les modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman

La charge accumulée dans l'électrolyte (dans la couche compacte et la couche diffuse) est égale à celle accumulée dans l'électrode. La capacité totale de la double couche électrochimique peut donc être représentée par deux condensateurs en série, l'un correspondant à la couche compacte et l'autre à la couche diffuse (Formule I-3). Elle dépend aussi de la concentration ionique de la solution et du potentiel de l'électrode. Les électrolytes utilisés étant très concentrés (> 1 M), la couche de Gouy-Chapman est très élevée et la couche diffuse est compressée. La capacité de double couche est donc assimilée à la capacité d'Helmholtz.

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_d} \quad \text{(Formule I- 3)}$$

Avec C_{dl} : Capacité de double couche

C_h : Capacité de la couche compacte de Helmholtz

C_d : Capacité de la couche diffuse de Gouy-Chapman

-Amélioration du modèle de Stern par Grahame

En 1948, Grahame^{41,42} divise la couche compacte en une couche interne (plan interne d'Helmholtz (PIH)) et externe (plan externe d'Helmholtz (PEH)) en séparant dans ses calculs l'adsorption des anions de celle des cations. Le PIH est formé par des molécules de solvants ou des ions spécifiquement adsorbés (non solvatés très proches de l'interface). En milieu aqueux, ces derniers sont principalement des anions qui sont généralement plus petits et moins hydratés que les cations et peuvent chimiquement s'adsorber directement à la surface de l'électrode. Le PEH est constitué d'ions solvatés les plus proches de l'interface.

La capacité de la double couche dépend de l'adsorption des ions à la surface du matériau d'électrode, la structure^{25,66} de ce dernier, en particulier son état de surface, sa surface spécifique^{67,68,69} et sa distribution de taille de pore^{70,71}. Celle-ci sera notamment proportionnelle à la surface développée aux électrodes (Formule I-1).

3) Grandeurs caractéristiques des supercondensateurs

La tension maximale (U_{max}), la capacité (C), l'énergie (E_m) et la puissance (P_m) spécifique sont les caractéristiques principales d'un supercondensateur¹⁶. Ils sont aussi évalués par leur stabilité au cyclage et l'autodécharge.

a) La capacité (C)

A l'état chargé, le supercondensateur est équivalent à deux électrodes de capacité C_1 et C_2 en série. La capacité totale (C) du système s'écrit alors selon l'équation suivante:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \text{(Formule I- 4)}$$

Avec:

C la capacité totale du système (F)

C_1 et C_2 les capacités de chaque électrode

La capacité est aussi reliée à la surface développée des électrodes (Formule I-1). Plus celle-ci est importante, plus la capacité sera élevée.

b) La densité d'énergie (E_m)

La densité d'énergie (E_m), en Wh.kg⁻¹, correspond au nombre de charges stockées par unité de masse. Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_m = \frac{C \times U^2}{2 \times m \times 3600} \quad \text{(Formule I- 5)}$$

Avec :

- E_m la densité d'énergie massique (Wh.kg⁻¹)
- U la tension aux bornes du supercondensateur (V)
- C la capacité totale du supercondensateur (F)
- m la masse du supercondensateur, des électrodes ou de la matière active^{vi} (kg)

La densité d'énergie déterminée pour les supercondensateurs correspond à la densité d'énergie maximale (E_{max}). Elle est calculée en remplaçant la tension (U) par la tension maximale (U_{max}).

Comme l'indique la Formule I-5, l'énergie est proportionnelle à la capacité, qui elle-même dépend des caractéristiques de la matière active (surface spécifique et distribution de taille de pores) de l'électrode. Elle dépend aussi de la tension maximale de fonctionnement du système reliée à la fenêtre de stabilité de l'électrolyte (gamme de potentiels dans laquelle aucune réaction électrochimique ne se produit): plus celle-ci est large, plus la tension appliquée au système sera haute et plus l'énergie stockée sera importante^{15, 16}.

c) La densité de puissance (P) et la puissance réelle (Pr)

La densité de puissance (P_m), en W.kg⁻¹, correspond à la quantité d'énergie fournie par unité de temps par unité de masse. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$P_m = \frac{U^2}{4 \times ESR \times m} \quad \text{(Formule I- 6)}$$

Avec :- U la tension aux bornes du supercondensateur (V)

- ESR la résistance équivalente série (Ω)

- m la masse du supercondensateur, des électrodes ou de la matière active^{vi} (kg)

^{vi} Suivant les études, il s'agit de la masse totale du supercondensateur, de la masse des électrodes ou de la masse de matière active sur les électrodes.

La densité de puissance déterminée pour les supercondensateurs correspond à la densité de puissance maximale (P_{max}). Elle est calculée en remplaçant la tension (U) par la tension maximale (U_{max}).

La résistance équivalente série (ESR) correspond à la somme de plusieurs contributions : la résistance due à l'électrolyte dans le séparateur qui dépend de sa conductivité, la résistance des électrodes qui résulte de la conductivité de la matière active, les résistances d'interface⁷² (électrolyte/électrode et électrode/collecteur de courant), ou encore la résistance ionique (migration) due au mouvement des ions dans la porosité de la matière active. D'après la Formule I-5, elle doit être la plus faible possible pour obtenir une puissance élevée. Enfin, comme pour l'énergie, plus la tension maximale de fonctionnement (et donc la fenêtre électrochimique) sera élevée, plus la puissance sera importante.

Parfois la puissance maximum n'est pas communiquée et elle est remplacée par la puissance réelle (P_r) qui est simplement obtenue en divisant la densité d'énergie E (Wh/kg) par le temps de décharge exprimé en heure. Cette valeur est usuellement moindre que la puissance maximum calculée précédemment.

d) La stabilité au cyclage électrochimique

L'évolution de la capacité, de l'énergie et de la puissance d'un supercondensateur au cours d'un test de cyclage galvanostatique permet de déterminer sa stabilité au cyclage. Un supercondensateur est déclaré en fin de vie quand il a perdu plus de 20% de sa capacité initiale ou doublé sa résistance interne (ESR). Des tests accélérés peuvent être réalisés en polarisant le dispositif à une tension donnée entrecoupé par des cyclages galvanostatiques (éventuellement en température afin d'accélérer encore plus le vieillissement). Cette expérience permet aussi de mesurer les courants de fuite se produisant dans le dispositif. Le courant de fuite lors de la polarisation doit être inférieur à $1 \mu A.F^{-1}$.

e) L'autodécharge

L'autodécharge est la diminution du niveau de charge du supercondensateur au repos (sans sollicitation extérieure). Elle est due à la perte de charge à travers la double couche électrochimique et aux réactions rédox parasites se produisant entre l'électrode (matière active et collecteurs de courant) et l'électrolyte. Elle est déterminée en mesurant l'évolution du potentiel en circuit ouvert suite à la polarisation du dispositif. Un dispositif ne doit pas perdre plus de 50% sa tension initiale en 15 jours au minimum (l'idéal étant 1 mois).

f) Les critères d'amélioration

La Formule I-5 et la Formule I-6 soulignent les paramètres influents sur les performances d'un supercondensateur.

-La tension aux bornes du supercondensateur influence la densité d'énergie et de puissance. Elles sont proportionnelles à son carré. La tension est principalement déterminée par la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé (gamme de potentiel dans laquelle aucune réaction n'a lieu). L'utilisation d'électrolytes possédant une large fenêtre de stabilité électrochimique permet donc d'augmenter la densité d'énergie et de puissance.

-La résistance des supercondensateurs comprend la résistance intrinsèque de la matière active et de l'électrolyte et les résistances aux interfaces matière active/collecteur de courant, matière active/électrolyte, électrolyte/séparateur. Elle influence la densité puissance. Elle y est inversement proportionnelle. Diminuer les résistances de contact et augmenter les conductivités de la matière active et de l'électrolyte permet donc d'atteindre des densités de puissance plus élevées.

-L'énergie spécifique est aussi proportionnelle à la capacité, elle-même proportionnelle à la surface développée. Il faut donc utiliser des électrodes avec de grandes surfaces développées.

Le choix des matériaux d'électrode et de l'électrolyte est donc primordial pour obtenir des performances élevées.

Les matériaux constituant l'électrode (matière active, collecteurs de courant, liants...) doivent être insolubles dans l'électrolyte, stables en son contact et lors du cyclage, avoir une grande surface développée et une faible résistance interne (grande conductivité électronique).

Les électrolytes doivent être inerte vis-à-vis de l'électrode, peu inflammable, avoir une bonne mouillabilité vis-à-vis de l'électrode, bonne conductivité ionique, une faible viscosité et une large fenêtre de stabilité, d'où la proposition d'utilisation de liquides ioniques et de ionogels (gels de liquides ioniques).

Souvent, un compromis doit être trouvé entre ces différentes caractéristiques pour atteindre les meilleures performances.

C) Matériaux couramment utilisés

1) Composition générale

Les supercondensateurs sont constitués de deux électrodes séparées par séparateur poreux imprégné d'électrolyte (solution d'un sel dans un solvant (eau ou solvant organique)). La Figure I- 11a présente schématiquement l'assemblage des différents composants. Dans les supercondensateurs commerciaux, les différents éléments présentés précédemment peuvent être superposés et enroulés (Figure I- 11c), assemblés selon un modèle prismatique (plaques) (Figure I- 11b) ou encore sous forme de pile bouton.

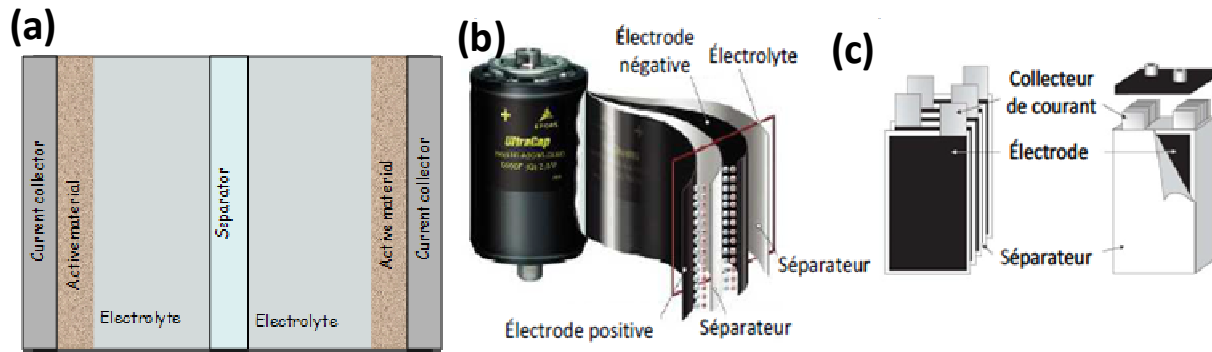


Figure I- 11: Schémas de supercondensateurs présentant (a) sa composition, (b) son assemblage sous forme enroulée et (c) son assemblage sous forme prismatique¹⁰⁴

L'électrolyte permet le transport des ions entre les deux électrodes et influence grandement la tension de fonctionnement des supercondensateurs selon la fenêtre de stabilité électrochimique du solvant utilisé. Les électrolytes classiquement utilisés sont les solutions ioniques aqueuses ou organiques^{66, 73} très concentrées, les liquides ioniques⁷⁴ (sels liquides à température ambiante) ou plus récemment les ionogels (gels de liquides ioniques). Les propriétés, avantages et inconvénients des différents électrolytes sont décrits le chapitre I-I-C-3.

Les électrodes sont composées de matière active (carbone, des oxydes métalliques ou polymères conducteurs), d'un collecteur de courant et souvent d'additifs (liant, additifs conducteurs,...). Le type de matière active utilisée définit le type de supercondensateur obtenu. Les différentes matières actives employées sont détaillées dans le chapitre I-I-C-2.

Les collecteurs de courant assurent le passage du courant entre les bornes du supercondensateur et la matière active des électrodes. Leur matériau doit être bon conducteur électronique (faible résistance), stable chimiquement et électrochimiquement en présence de l'électrolyte et de faible masse volumique. Ils sont généralement en cuivre, acier inoxydable ou aluminium (dans le cas d'électrolytes organiques seulement car une couche isolante d'alumine se crée en présence d'électrolytes aqueux ce qui réduit les performances du supercondensateur).

Le séparateur assure la conductivité ionique et l'isolation électronique entre les deux électrodes. C'est une membrane poreuse épaisse de 15 à 50 μm et stable chimiquement et électrochimiquement dans l'électrolyte. Elles peuvent être constituées de cellulose poreuse⁷⁵ ou de polymères tels que le polypropylène⁷⁶, le polyfluorure de vinylidène⁷⁵, le polyfluorure de vinylidène co-hexafluoropropylène⁷⁷ (PVdF-HFP). Elles sont caractérisées par leur porosité (taille et distribution de taille des pores) et leur tortuosité. La porosité (comprise entre 45 et 90%) doit être adaptée à l'électrolyte afin d'en limiter la résistance dans le séparateur. Le choix du séparateur repose principalement sur sa stabilité thermique et sa stabilité chimique et électrochimique vis-à-vis de l'électrolyte.

2) Matériaux des électrodes

Les électrodes peuvent être fabriquées avec différentes matières actives (Carbone, oxydes métalliques, polymères conducteurs électroniques, ...). Les capacités atteintes pour chaque type de matières actives sont répertoriées sur la Figure I- 12. Les performances des supercondensateurs avec les types de matières actives sont détaillées dans les paragraphes ci-dessous.

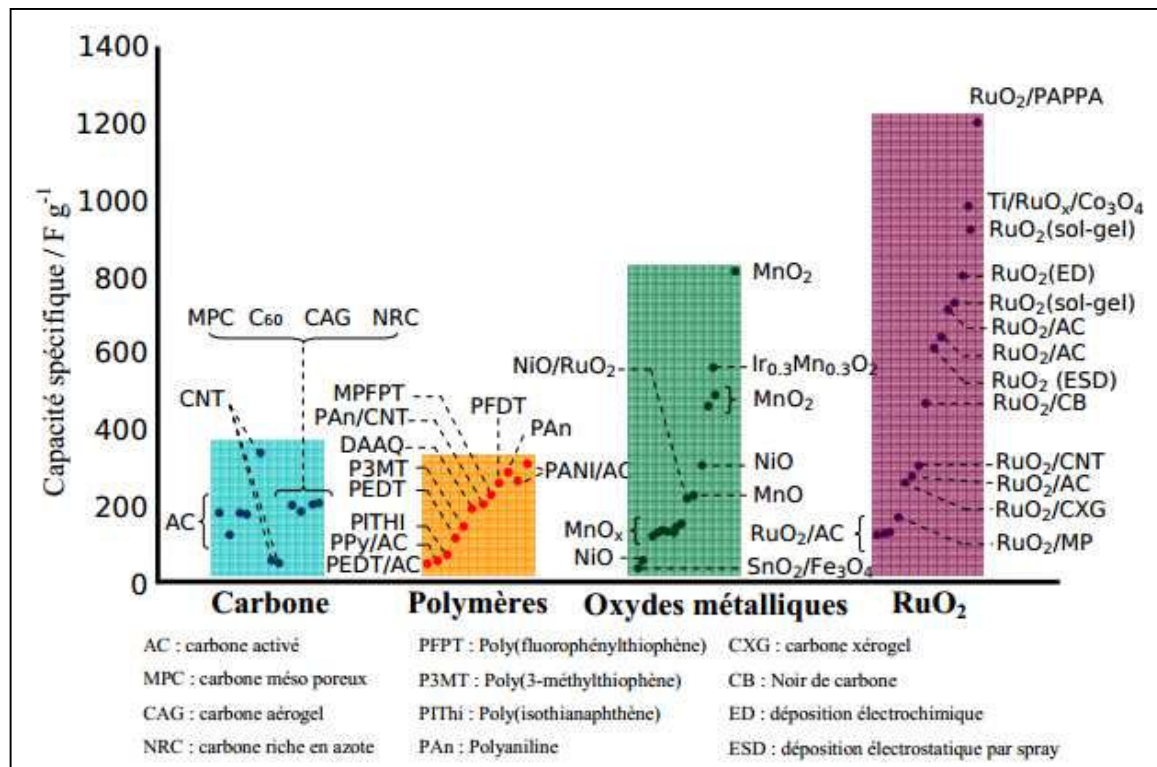


Figure I- 12: Capacité spécifique des matériaux constituant les électrodes des supercondensateurs⁷⁸.

a) Carbone

Le carbone est la matière active la plus utilisée dans les supercondensateurs à double couche électrochimique⁷⁹. En effet, c'est un matériau bas coût, avec une grande conductivité (jusqu'à 50 S.cm⁻¹) stable en température et résistant à la corrosion. Il peut se présenter sous de nombreuses formes structurales et morphologiques¹⁶ et peut être issu de matériaux naturels organiques (noix de coco, déchets de tabac,...) ou de synthèse. Toutefois, le carbone activé reste le plus utilisé dans les supercondensateurs commerciaux grâce à son excellent rapport coût/performance. Sous formes dispersées, les carbones nécessitent la formation d'un film avec un liant⁸⁰, généralement du poly (fluorure de vinylidène) (PVDF), du poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) ou de la carboxyméthylcellulose (CMC). La surface spécifique du carbone, sa porosité (texture, distribution de taille de pore), sa pureté, sa conductivité électronique et sa mouillabilité sont les paramètres influençant les performances du supercondensateur.

D'après la Formule I-1, la capacité augmente linéairement avec la surface développée aux électrodes. La texture de la porosité joue aussi un rôle important sur les performances du système car elle influence la conductivité ionique liée à la mobilité des ions dans les pores⁶⁸. Il existe une large variété de carbones^{81, 82, 83} ayant une bonne conductivité et une grande surface spécifique qui peuvent être utilisés dans les supercondensateurs : oignons de carbone^{84,85,86}, nanotubes de carbone (NTC)^{16, 81, 85, 51, 65, 87, 88, 89, 90}, graphène^{85, 91, 92, 93, 94, 95, 96}, carbones activés^{13, 97, 98}, carbones dérivés de carbure^{99, 100}, carbones issus de template^{81, 101, 102, 103}. La structure de ces différents types de carbone est illustrée Figure I- 13.

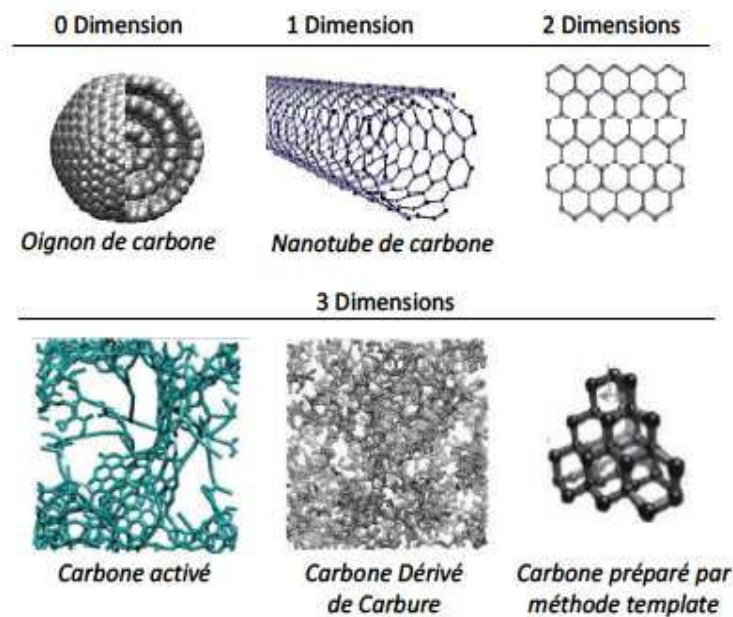


Figure I- 13: Schémas de la structure de différents carbones de grande surface spécifique utilisés dans les supercondensateurs¹⁰⁴.

Les différentes formes de carbones utilisées dans les supercondensateurs sont présentées ci-dessous.

-Les « *nano-oignons* » de carbone sont des matériaux sans dimension, qui se composent de nanoparticules quasi-sphériques (5 à 10 nm) non poreuses, généralement obtenues par le recuit de nano-diamants sous vide ou sous argon. Leur conductivité élevée et leur surface accessible de $500-600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ favorisent une forte puissance^{84, 85, 86} mais leur capacité est limitée à 30 F.g^{-1} ^{84,86}.

-Les *nanotubes de carbone* (NTCs), matériaux unidimensionnels, ont été largement étudiés comme matériaux d'électrode pour les supercondensateurs durant ces dix dernières années^{16, 81, 85, 105}. Ils sont principalement synthétisés par dépôt catalytique en phase vapeur (CCVD), par décharge d'arc électrique et par ablation laser^{106, 107, 108}. Un tiers d'entre eux sont conducteurs. Ils possèdent une surface spécifique plus modeste et donc une faible densité

d'énergie (1 Wh.kg^{-1}). Des électrodes à base de NTCs mono-feuillets de diamètres étroits avec une surface spécifique de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ont une capacité moyenne comprise entre 50 et 70 F.g^{-1} dans des électrolytes non aqueux. Comme les oignons de carbone, malgré une capacité volumique modérée du à leur faible densité ($\sim 0,3 \text{ g.cm}^{-3}$), les NTCs sont très attractifs pour des systèmes de forte puissance grâce à leur surface externe hautement accessible^{16, 81, 85, 87, 88}. Des électrodes composites peuvent aussi être préparé en utilisant les NTCs comme template pour le dépôt de couches minces de matériaux redox^{51, 65, 87, 89, 90}.

-*Le graphène* a attiré un fort intérêt ces quatre dernières années⁹¹ dans le domaine des supercondensateurs⁸⁷. Etant un matériau bidimensionnel, le graphène peut potentiellement combiner une grande surface spécifique accessible et une conductivité élevée. La surface spécifique d'une monocouche de graphène peut théoriquement atteindre $2670 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Toutefois, il faut veiller à ce qu'il ne se ré-empile pas lors de la préparation des électrodes. Bien que des capacités atteignant jusqu'à 100 F.g^{-1} aient été reportées pour des électrodes en graphène en milieu organique⁸⁵, la préparation d'électrodes épaisses ($100\text{-}200 \mu\text{m}$) et l'assemblage des cellules de plusieurs centaines de Farads reste difficile à cause de la faible densité gravimétrique du graphène exfolié. La densité d'énergie des électrodes à base de graphène peut être améliorée en les fonctionnalisant avec des matériaux redox^{85, 92, 93, 94, 95} mais ce gain se fait au détriment de la densité de puissance, de la gamme de température de fonctionnement et de la cyclabilité. Des capacités de $\sim 150 \text{ F.g}^{-1}$ ont été obtenues dans un électrolyte à base d'acétonitrile en utilisant des feuillets de graphène activé⁹⁶. Même si cette valeur est proche de celle des charbons actifs, ces électrodes ne présentent un intérêt que pour la réalisation de petits systèmes de très grande puissance (micro-supercondensateurs) à cause de la faible quantité de matériau utilisée par cm^2 d'électrode⁹⁵.

-*Les charbons actifs* (CA) sont préparés en créant un réseau poreux tridimensionnel dans le volume du matériau carboné par un procédé d'activation. Cette étape consiste à oxyder dans leur volume de façon contrôlée des poudres de carbone ou des précurseurs organiques carbonisés (houille, coque de noix de coco...) en utilisant diverses techniques d'activation telles que l'oxydation dans la vapeur d'eau, KOH ou CO_2 à des températures d'environ 700°C ^{16, 96}. La porosité est développée par le réarrangement structural et l'oxydation du carbone. Les charbons actifs offrent une grande surface spécifique (jusqu'à $\sim 2700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)⁹⁶ grâce aux micropores et aux mésopores créés lors de l'activation. Les charbons actifs sont amorphes et ont une structure en trois dimensions. Ces dernières années, la capacité des carbones activés a été considérablement améliorée, passant de 120 F.g^{-1} ¹³ à 200 F.g^{-1} en électrolyte organique⁹⁷. Plus dense ($\sim 0.5 \text{ g.cm}^{-3}$) que les NTCs et le graphène, sa capacité volumique atteint 50 à 80 F.cm^{-3} . La porosité d'un carbone activé influence beaucoup ses performances. Les études récentes de C. Largeot et al¹⁰⁹ bousculent l'hypothèse bien ancrée selon laquelle la taille des pores devait être supérieure à la taille des ions solvatés, à savoir environ 1,3 nm dans le cas d'un électrolyte à base de tétraéthylammonium tétrafluoroborate NEt_4BF_4 dans l'acétonitrile. Ces auteurs montrent que des capacités très élevées peuvent être obtenues lorsque la taille des pores est inférieure à 1nm,

soit proche de celle des ions non solvatés. Ceci grâce à une distorsion de la sphère de solvation ou une désolvation partielle des ions. Cette dernière a été confirmée par plusieurs autres travaux ^{110, 111, 112}. Toutefois, la surface active des carbones microporeux (< 1 nm) peut être saturée par les ions, limitant leur capacité¹¹³. Grâce à leur facilité de mise en œuvre à l'échelle industrielle à un coût raisonnable et une capacité élevée, les charbons actifs sont les matériaux d'électrode les plus largement utilisés dans les supercondensateurs commerciaux.

-*Les aérogels de carbone* sont préparés par un procédé sol-gel (réactions de polycondensations de résorcinols et formaldéhydes). Ils ont un réseau poreux tridimensionnel (principalement mésoporeux) créé par l'interconnexion des particules de carbone^{68, 114} (5–10 nm). Ces matériaux ont une bonne densité de puissance mais une faible densité d'énergie à cause de leur faible densité, leur usage est donc limité à des substrats pour des matériaux pseudocapacitifs.

-*Les carbones poreux issus de répliques de matériaux modèles*, appelés aussi "template", résultent de la carbonisation d'un composé organique imprégné dans une matrice inorganique (silice, zéolite, membrane d'alumine) utilisée comme « moule » qui est ensuite éliminée. Grâce à cette technique, il est possible de préparer des carbones à une, deux ou trois dimension(s) tels que les nanotubes de carbone, le graphène ou des carbones nanoporeux^{100, 101}. Ce procédé permet d'obtenir des tailles de pores contrôlées avec précision dans le domaine mésoporeux et une grande surface spécifique¹⁰².

-*Les Carbones Dérivés de Carbure* (CDCs) sont préparés à partir de l'extraction des métaux d'un carbure par réaction avec un gaz (halogène) à haute température. Cette méthode permet la synthèse de carbones amorphes micro- et mésoporeux avec une surface spécifique comprise entre 1000 et 3000 m².g⁻¹. La technologie des CDCs permet le contrôle de la porosité des carbones à l'échelle atomique car elle résulte des lacunes créées dans la structure lors de la perte des atomes métalliques. La taille des pores peut être ajustée avec une précision de l'ordre de l'angström en variant les paramètres de synthèse, tels que la température, le temps ou l'environnement ^{98, 99}.

-*Les tissus de carbone* sont obtenus par carbonisation de tissus polymériques (cellulose ou Poly(AcryloNitrile) (PAN))¹¹⁵ à une température comprise entre 800 °C et 1 500 °C. Ces derniers sont extrudés à partir de fibres très fines (10 µm de diamètre). Les tissus de carbone sont activés physiquement sous atmosphère oxydante ou graphité à très hautes températures (jusqu'à 3 000 °C). Cette forme de carbone a l'avantage de ne nécessiter aucun liant et peuvent être directement utilisés comme matière active du fait de leur conductivité électronique élevée (Entre 200 S.cm⁻¹ et 1 000 S.cm⁻¹). Leur surface spécifique est élevée, jusqu'à 3000 m².g⁻¹. La distribution de la taille des pores des tissus est très resserrée et essentiellement présente en surface. Les pores sont donc très accessibles. Cette technologie est en cours de développement,

mais le prix élevé (plus de 150 \$/kg) et leur faible densité sont un frein important à son déploiement.

b) Matériaux pseudo-capacitifs

i) Oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des matériaux prometteurs pour augmenter la capacité stockée dans les supercondensateurs tout en conservant une densité de puissance élevée^{13, 116, 117, 118} (Figure I- 12). En effet, ils possèdent un grand nombre d'états d'oxydation, peuvent être préparés avec une grande surface spécifique et certains sont même conducteurs. Leur nombre d'états d'oxydation détermine la charge possible : plus le nombre d'états d'oxydation est élevé plus le nombre de réactions redox possibles est grand et donc plus la charge stockée sera importante. Leur utilisation nécessite généralement un électrolyte protique¹¹⁹ (aqueux ou liquides ioniques protiques) ce qui limite les tensions d'utilisation et donc leurs performances.

Ils peuvent être synthétisés par différentes voies : oxydation d'un dépôt de chlorure métallique¹²⁰, décomposition thermique¹²¹, co-précipitation^{122,123}, réduction ou oxydation de précurseurs en solution^{124, 125}, voie sol-gel^{119,126}, électrodéposition¹²⁷.

Leur mode de synthèse influe sur leurs propriétés physico-chimiques (surface spécifique, cristallinité, conductivité...) et donc sur leurs propriétés électrochimiques.

L'oxyde de ruthénium^{68, 128, 129, 130}, de vanadium¹¹⁹ ou de manganèse^{119, 126, 131} ont déjà fait l'objet d'études en vue d'être utilisés comme matière active dans des supercondensateurs.

Ces dernières années, de nombreux oxydes de métaux de transition ont été étudiés comme matériau d'électrode pour les supercondensateurs^{13, 116}: RuO₂^{68, 128, 129, 130}, MnO₂^{126, 131, 119}, Fe₃O₄, V₂O₅¹¹⁹, Co₃O₄, IrO₂,...

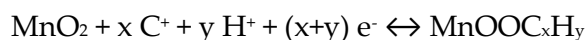
L'oxyde de ruthénium (RuO₂) est l'un des plus prometteurs: il a une grande capacité spécifique, une bonne stabilité au cyclage, une bonne conductivité et une bonne réversibilité électrochimique¹³². Il possède trois états d'oxydation dans une fenêtre de 1,2 V. Son comportement pseudo-capacitif a été très largement étudié durant les trente dernières années³⁵. Il peut être attribué à des transferts d'électron rapide associé avec l'électro-adsorption de protons à sa surface suivant la réaction:



Une capacité spécifique de plus de 700 F.g⁻¹ a été reportée¹²⁹. Toutefois, la fenêtre électrochimique associée à l'électrolyte aqueux acide est limitée à 1V et limite donc son utilisation à des petits dispositifs électroniques. De plus, son coût et sa toxicité^{vii} limitent son utilisation à des applications très spécifiques.

^{vii} Tous les composés à base de Ruthénium tache la peau. Suite à une ingestion par voie respiratoire ou buccale, ils s'accumulent dans les os. Ceci le rend très toxique et cancérogène.

L'oxyde de manganèse est aussi très étudié du fait de son faible coût et de son faible impact environnemental malgré sa faible conductivité⁴⁹. Le mécanisme de stockage des charges est basé sur l'adsorption surfacique des cations de l'électrolyte C^+ (K^+ , Na^+ ,...) et sur l'incorporation des protons suivant la réaction:



En milieu aqueux neutre, sa courbe de voltampérométrie cyclique est très semblable à celle obtenue pour un supercondensateur à double couche électrochimique. MnO_2 sous forme de micro-poudres ou de films d'épaisseur micrométrique montrent une capacité spécifique d'environ 150 F.g⁻¹. Toutefois, MnO_2 présente un intérêt limité pour les dispositifs symétriques car il ne possède pas d'état d'oxydation inférieur à 0V. Il est très prometteur en tant que matériau pseudo-capacitif pour une électrode positive dans des systèmes hybrides.

Les oxydes métalliques peuvent aussi être déposés sur des templates nanostructuré en métal ou en carbone afin d'augmenter leur surface spécifique ou leur conductivité¹³³. Des capacités spécifiques d'environ 1300 F.g⁻¹ ont pu être obtenues avec des électrodes composites en carbone et oxyde de ruthénium¹³⁴ ou de manganèse¹¹⁹.

Depuis quelques années, l'utilisation de polyoxométallates associés à du carbone est reportée dans la littérature. Les polyoxométallates sont des clusters anioniques à base de complexes oxo de métaux de transition (Vanadium, Molybdène, Tungstène,...)^{135, 136, 137}.

Le greffage¹³⁷ du polyoxométallate $H_3PMo_{12}O_{40}$ permet d'augmenter la capacité des électrodes de 136 F.g⁻¹ (pour le carbone seul) à environ 170 F.g⁻¹.

ii) Nitrures métalliques

Les nitrures métalliques ($TiN^{138,139}$, $VN^{140,141,142,143}$, $RuN^{144,145}$, $MoN^{146},...$) ont un comportement pseudo-capacitif en présence d'un électrolyte aqueux. Ils sont soit utilisés sous forme de film mince ou nanostructuré. Ils peuvent être déposés en une étape par « sputtering », par nitruration d'un métal préalablement déposé sur les collecteurs de courant par évaporation, par électrodépôt ou par nitruration de nanoparticules de l'oxyde correspondant. Des matériaux composites peuvent être fabriqués en combinant soit différents nitrures entre eux¹⁴⁷, soit des nitrures avec des oxydes métalliques^{148,149}, soit des nitrures avec du carbone (graphène¹⁵⁰, nanotubes¹⁵¹,...) en vue d'améliorer leurs performances. Un film mince de nitrure de molybdène (MoN) présente une capacité de 4, 5 mF.cm⁻² en présence d'un électrolyte solide ($PVA-H_3PO_4$) soit 100 fois moins qu'un film mince de nitrure de titane (TiN)¹⁴⁶. Le nitrure de titane se dégrade dans les électrolytes aqueux du fait de la forte stabilité des ions Ti^{4+} générés lors du cyclage dans ce dernier¹³⁸. Dans un électrolyte organique (NEt_4BF_4 , PC), les deux films présentent une capacité entre 28 et 36 mF.cm⁻² suivant la vitesse de scan utilisée¹⁴⁶. Le nitrure de titane (TiN) nanostructuré a une capacité d'environ 110 F.g⁻¹ dans un électrolyte aqueux basique¹⁴⁵. Quand il est mélangé à un nitrure de vanadium (VN) ou à de l'oxyde de manganèse (MnO_2), la capacité de l'électrode augmente respectivement à 247 F.g⁻¹ et 390 F.g⁻¹. Le nitrure de

vanadium présente une capacité d'environ 161 F.g⁻¹ dans un électrolyte aqueux basique¹⁴⁷. Le nitrure de ruthénium¹⁴⁴ une capacité d'environ 37 F.g⁻¹.

Des oxydes métalliques nitrurés¹⁵² ont aussi été étudiés en milieu aqueux basique. Ceux à base de vanadium (VO_xN_y) ont une capacité environ égale à 300 F.g⁻¹. Ceux à base de titane (TiO_xN_y) ont une capacité environ égale à 50 F.g⁻¹ du fait d'une activité redox faible.

iii) Polymères conjugués

Un polymère est dit conducteur électronique quand il devient conducteur suite à l'ajout ou au retrait d'électrons (dopage) dans sa chaîne principale. En général, ces polymères sont "conjugués", c'est-à-dire que leur chaîne principale est composée d'une succession de liaisons simples et doubles. Cette alternance de liaisons simples et doubles permet à l'excès de charges présent sur la chaîne du polymère de se délocaliser, le polymère devient donc conducteur. Ces derniers peuvent soit recevoir un excès d'électrons par réduction (dopage négatif -dopage-n) soit donner des électrons par oxydation (dopage positif - dopage-p) (Figure I- 14). Le dopage est un phénomène réversible, les polymères conducteurs électroniques peuvent donc stocker des charges lors du dopage et les restituer lors du dé-dopage, d'où leur utilisation dans les pseudo-supercondensateurs. L'équilibrage des charges lors du dopage est fait par les contre-ions présents dans l'électrolyte. Ils peuvent être synthétisés par voie chimique puis déposés sur les collecteurs de courant ou directement synthétisé dessus par électrodéposition. Ils sont aussi déposés sur des templates en carbone (CNTs,...) pour accroître leur surface développée.

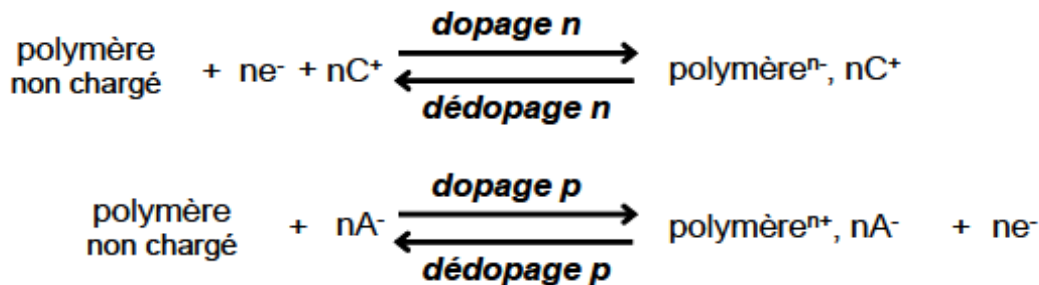


Figure I- 14: Principe des dopages/dé-dopages positif et négatif des polymères conducteurs

Les principaux polymères étudiés sont les poly (thiophènes), les poly (anilines) et les poly (pyrroles)^{13, 116, 153}. Leurs formules chimiques sont représentés Figure I- 15. Ils possèdent de grandes densités de puissance et d'énergie, par exemple 4 000 W.kg⁻¹ et 10 Wh.kg⁻¹ respectivement pour le poly (3-methylthiophène)¹⁵⁴.

Ces polymères présentent des résultats attractifs¹⁵⁵: grande densité d'énergie (action dans toute la masse du polymère), grande densité de puissance (cycles dopage/dédopage rapides), faibles résistances (grandes conductivités à l'état chargé), peu cher et faciles à mettre en forme^{156, 157}. Cependant, leur instabilité durant le cyclage limite aujourd'hui leur utilisation.

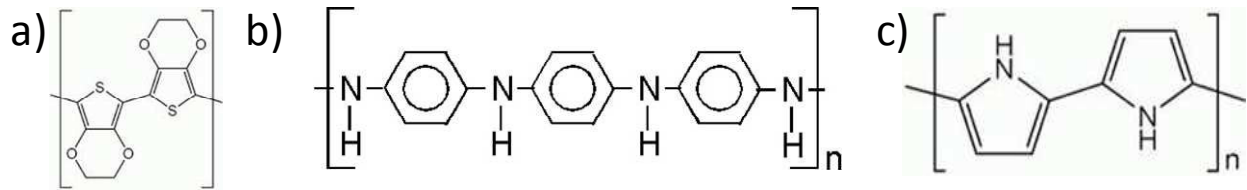


Figure I- 15: Structure chimique des principaux polymères conjugués conducteurs étudiés pour les supercondensateurs (a) PEDOT, (b) poly (aniline), (c) Poly (pyrrole)

c) Greffage de molécules électro-actives

La densité d'énergie des électrodes en carbone peut être augmentée en y greffant des molécules électro-actives telles que l'anthraquinone^{57,158,159, 160,161}, le catéchol¹⁶², des chaînes carbonées fonctionnalisées avec des acides carboxyliques¹⁶³ Toutefois, la stabilité au cyclage des électrodes est diminuée. D'autre part les molécules greffées peuvent boucher l'accès à certains pores du carbone. Ces molécules sont majoritairement électro-greffées en utilisant le sel de diazonium correspondant^{164, 165}.

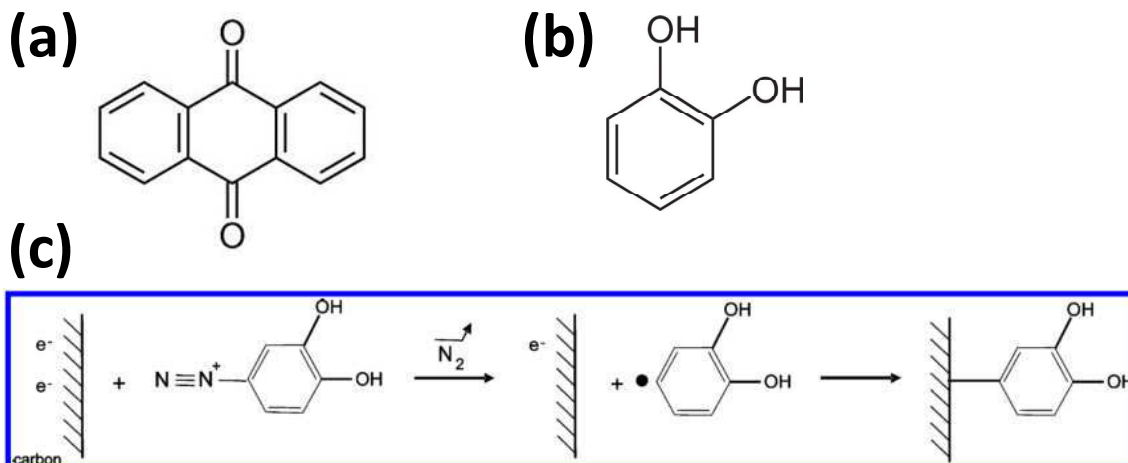


Figure I- 16 : (a) Formule chimique de l'anthraquinone. (b) Formule chimique du catéchol. (c) Greffage de Catéchol sur du carbone à partir du cation diazonium correspondant généré in-situ

Des fonctions acides sulfoniques peuvent aussi être greffées pour compenser d'éventuelles déplétions ioniques pouvant apparaître dans les micro-supercondensateurs⁵⁸.

3) Electrolyte

L'électrolyte est un élément capital du supercondensateur qui influencera directement ses performances des supercondensateurs (énergie, puissance, stabilité, autodécharge).

a) Critères de choix

Il doit avoir les propriétés suivantes^{166, 167}:

-Etre inerte vis-à-vis de tous les autres composants du supercondensateur (électrodes, séparateur, collecteur de courant, emballage).

-Etre peu inflammable (stabilité thermique)

Selon l'application visée, la plage de température d'utilisation de l'électrolyte peut être déterminante. En effet, l'électrolyte doit être stable dans toute la gamme de température auquel il sera soumis dans le dispositif final. La gamme de température requise pour les supercondensateurs actuels se situe entre -30°C et 70°C mais une température minimale plus basse est requise pour des applications spatiales et une température maximale plus haute (100 °C) pour ceux destinés aux véhicules électriques.

-Avoir une large fenêtre de stabilité électrochimique

La fenêtre de stabilité électrochimique est la gamme de potentiel dans laquelle l'électrolyte peut être polarisé sans se dégrader. Elle fixe la tension maximale qu'on pourra imposer aux bornes d'un supercondensateur. Elle est liée à la stabilité électrochimique des sels, du solvant et à la nature de l'électrode. Plus elle sera grande, plus la tension maximale utilisée sera importante et meilleures seront les densités de puissance et d'énergie. Les tensions de cellule utilisées sont toujours plus faibles que les fenêtres de stabilité électrochimique des électrolytes afin d'éviter qu'ils ne se dégradent rapidement et que leurs performances (capacité et résistance) chutent.

-Avoir une faible viscosité

Une faible viscosité permet de diminuer la résistance du supercondensateur et d'avoir une meilleure diffusion des ions aux électrodes sous l'effet du champ électrique.

-Avoir une bonne mouillabilité vis-à-vis de l'électrode utilisée

Toute la surface développée aux électrodes doit pouvoir être utilisée. Le mouillage est considéré comme "bon" lorsque l'angle de contact θ que forme la goutte de liquide à la surface d'un solide est petit ($< 90^\circ$).

-Avoir une conductivité ionique élevée

La conductivité ionique est définie par la Formule I-7 :

$$\kappa = F \times \sum_i (Z_i \times C_i \times |\mu_i|) \quad \text{(Formule I- 7)}$$

Avec:- κ la conductivité ionique (S.cm⁻¹)

- F la constante de Faraday (C.mol⁻¹)

- z_i la charge de l'ion i

- C_i la concentration des ions i (mol.cm⁻³)

- μ_i la mobilité des ions i (cm².V⁻¹.s⁻¹)

Une conductivité ionique élevée permet de diminuer la résistance du supercondensateur et donc d'augmenter sa puissance. Elle dépend de la concentration en ions, de leurs mobilités (Formule I-7) mais aussi de la température à laquelle l'électrolyte est utilisé. En effet, quand la température diminue, la viscosité augmente, la mobilité des ions diminue et la conductivité ionique aussi. La mobilité des ions dépend de leur charge, de leur taille, de leur concentration ionique, de la température, de la constante diélectrique du solvant et de la viscosité de l'électrolyte. La concentration en sel doit être suffisamment élevée dans l'électrolyte pour favoriser une conductivité élevée et d'autre part pour éviter une diminution de la concentration des ions à des potentiels élevés^{168, 169} qui conduirait à une limitation de la capacité.

-Le **prix, l'impact sur l'environnement et leur dangerosité** doivent aussi être pris en considération lors du choix.

Lors du choix d'un électrolyte, il est souvent nécessaire de trouver le meilleur compromis entre une grande fenêtre électrochimique, une bonne conductivité ionique et une bonne stabilité chimique et thermique.

Trois types d'électrolytes sont actuellement utilisés dans les supercondensateurs : les électrolytes aqueux (sel dissous dans l'eau), les électrolytes organiques (sel dissous dans un solvant organique) et les liquides ioniques (sel liquide à température ambiante). D'autre part, les ionogels (gels de liquides ioniques) représentent un groupe d'électrolyte solide prometteur pour le développement de supercondensateurs tout solide.

Le tableau I.3 compare les principales caractéristiques de ces électrolytes.

Tableau I- 3: Comparaison des principales caractéristiques des trois types d'électrolyte utilisés dans la littérature^{66,166,170, 171}

Electrolytes	Fenêtre de stabilité électrochimique* -V	Viscosité à 25 °C -mPa.s	Conductivité à 25 °C -mS.cm ⁻¹	Température d'utilisation -°C	Capacité maximale sur Carbone-F.g ⁻¹
Aqueux	<1,2	1	> 400	-20<T<80	250-300
Organiques	2,3-2,5	0,3-2,6	~50	-50<T<80	150-200
Liquides ioniques	3-6	50-400	<15	-100<T<400	60-160

*mesurée sur une électrode en platine ou carbone vitreux

b) Electrolytes aqueux

Les électrolytes aqueux sont les premiers électrolytes à avoir été utilisés. Ce sont des solutions aqueuses acides (H₂SO₄, HCl,...), basiques (KOH, NaOH) ou neutres (KCl, NaCl,...) très concentrées pour avoir la meilleure conductivité ionique possible. Comme le montre le

tableau I.3., ces électrolytes possèdent la plus grande conductivité ionique, jusqu'à 850 mS.cm^{-1} pour l'acide chlorhydrique à $5,68 \text{ M}^{172}$ ce qui permet d'obtenir des résistances faibles et des capacités élevées, de l'ordre de 200 F.g^{-1} . De plus, ils ont l'avantage d'avoir un faible coût et impact environnemental et d'être non explosif en cas de surchauffe contrairement aux électrolytes organiques.

Toutefois, leur plage d'utilisation en température est limitée à basse température (environ -20°C) à cause de la solidification de l'électrolyte. Leur principal inconvénient reste leur faible fenêtre de stabilité électrochimique liée à la présence d'eau. La décomposition de l'eau survient pour un potentiel thermodynamique à $1,23 \text{ V}$. Afin d'avoir de grandes stabilités en cyclage, la tension des supercondensateurs symétriques peut donc rarement dépasser 1 V^{172} . Cette limite peut être dépassée dans les supercondensateurs asymétriques. Par exemple, une tension de $1,8$ à 2 V peut être obtenue pour les supercondensateurs asymétriques C/MnO_2 .

c) Electrolytes organiques

Les électrolytes organiques sont composés d'un sel dissous dans un solvant organique, généralement des sels de lithium ou de tétraalkylammonium (R_4N ou R représente un groupement alkyle) dissous dans des solvants organiques comme le carbonate de propylène (PC de formule $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) ou l'acétonitrile (ACN de formule CH_3CN).

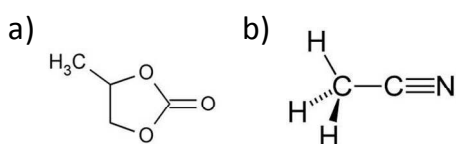


Figure I- 17: Structure chimique de (a) le Propylène Carbonate et (b) l'acétonitrile

Le tétraéthylammonium tétrafluoroborate noté $\text{Et}_4\text{N BF}_4$ est le sel le plus utilisé. En effet, une fois dissocié dans le solvant, les cations (NEt_4^+) et les anions (BF_4^-) le constituant ont de faibles diamètres (respectivement 6.75 \AA et 3.25 \AA) qui leur permettent d'accéder aux réseaux microporeux des électrodes en carbone activé. Le carbonate de propylène (PC de formule $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) et l'acétonitrile (ACN de formule CH_3CN) sont les solvants les plus utilisés. Bien qu'ayant une meilleure conductivité ionique ($59,9 \text{ mS.cm}^{-1}$ pour Et_4NBF_4 dans ACN (1 M) contre $14,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ pour Et_4NBF_4 dans PC (1 M)), l'utilisation de l'acétonitrile est limitée à cause de sa forte inflammabilité, sa toxicité et les difficultés liées à son recyclage. Le carbonate de propylène lui est préféré car il est non nocif pour l'environnement, moins inflammable et d'avoir une fenêtre de stabilité électrochimique légèrement supérieure.

Les capacités d'électrodes en carbone obtenues dans les électrolytes organiques sont plus faibles que celles obtenues dans un électrolyte aqueux, 100 F.g^{-1} environ¹⁷³ car leur conductivité ionique est plus faibles et le rayon des ions solvatés en électrolyte organique sont plus gros qu'en électrolytes aqueux. Leur prix reste aussi élevé et leur utilisation pose un problème environnemental (solvants organiques difficilement recyclables et fuites par évaporation lors de la fabrication).

Toutefois, grâce à leur grande fenêtre de stabilité électrochimique, les électrolytes organiques permettent de travailler à des tensions allant jusqu'à 2,7 V soit environ le double de la tension de fonctionnement en électrolyte aqueux et sont donc très largement utilisés.

De nouveaux solvants organiques avec des fonctions nitrile, sulfolane, urée, amine, amide,... sont à l'étude¹⁷⁴ afin d'obtenir des fenêtres de stabilité électrochimiques plus grande, de diminuer la viscosité, d'augmenter leur stabilité au cyclage et en température et de les rendre moins polluant.

d) Liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est inférieure à 100°C. Ceux utilisés en tant qu'électrolytes sont liquides à température ambiante¹⁶⁶. Ils peuvent donc être utilisés avec ou sans solvant. Leurs utilisations sont nombreuses : bain pour l'électrodéposition de métaux, solvants non aqueux et polaires pour l'étude des complexes de métaux de transition¹⁷⁵, solvants de synthèse organique, catalyseurs de certaines réactions, stabilisateurs de certains produits¹⁶⁶ et électrolytes pour batteries ou supercondensateurs¹⁸¹.

i) Composition

Plus de 10¹⁸ combinaisons anions / cations sont dénombrées pour former des liquides ioniques¹⁶⁶. La structure des liquides ioniques peuvent être modulée en fonction des propriétés désirées.

Les cations couramment utilisés (Figure I- 18) sont centrés sur un atome d'azote (pyridinium, imidazolium, pyrrolidinium, ammonium, piperidinium), sur un atome de phosphore (phosphonium) ou sur un atome de soufre (sulfonium). Ils peuvent être fonctionnalisés avec des différents groupements chimiques¹⁷⁶ (alkyle, vinyle, allyle,...) pour moduler leurs propriétés physico-chimiques.

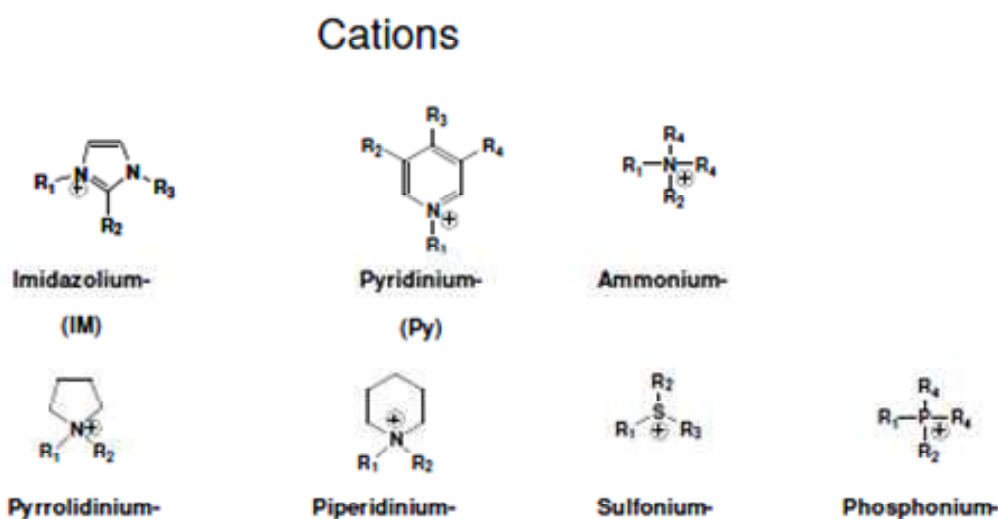


Figure I- 18: Structure des principaux cations utilisés dans les liquides ioniques

Les anions utilisés ont une plus grande diversité structurale (Figure I- 19): ions halogénures, acétate, triflate, trifluoroacétate, bistrifilimide, alkylsulfate, sulfonate, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate,... Ceux couramment utilisés dans les électrolytes pour supercondensateurs sont le tétrafluoroborate $[BF_4^-]$, l'hexafluorophosphate $[PF_6^-]$, le tosylate $[OTs^-]$, le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide $[TFSI^-]$ ou le (fluorométhylsulphonyl) imide $[FSI^-]$. TFSI est l'anion le plus utilisé puisque son oxydation a lieu à des potentiels élevés. Récemment, il a été envisagé de le remplacer par un anion plus petit le (fluorométhylsulphonyl) imide (FSI) afin d'augmenter la conductivité¹³.

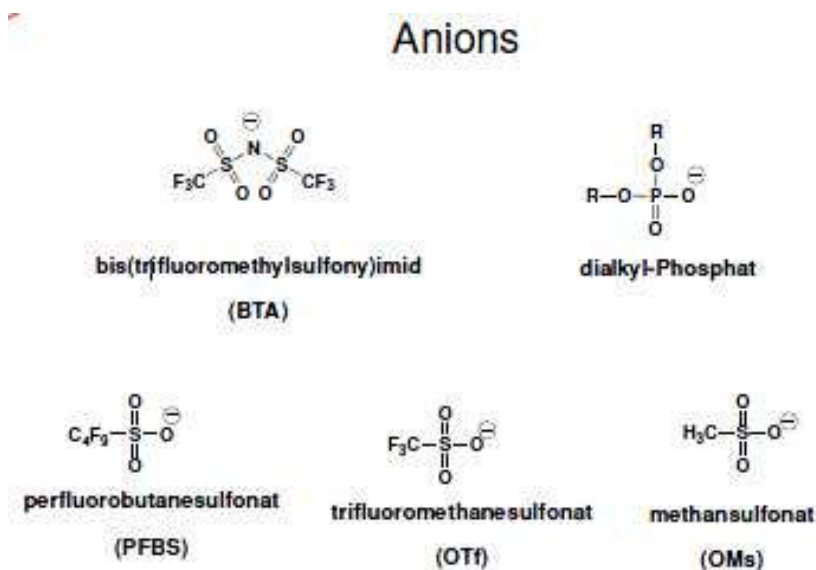


Figure I- 19: Structure des principaux anions utilisés dans les liquides ioniques

ii) Propriétés physicochimiques

Il est possible de modifier les propriétés de conduction ionique et de stabilité électrochimique en jouant sur différentes combinaisons du couple anion/cation. La taille et l'encombrement stérique des ions vont influencer la viscosité ainsi que la mobilité des ions dans l'électrolyte¹⁷⁷. L'influence du choix de l'anion et du cation sur les propriétés physico-chimiques sont développées ci-dessous.

-Polarité

Ils sont polaires mais aucune règle générale concernant l'influence de l'anion et du cation ne peut être établie. Elle est généralement comprise entre celle de l'acétonitrile et celle de l'eau.

-Fenêtre de stabilité thermique

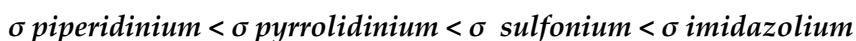
Ils ont une grande fenêtre de stabilité thermique, principalement concernant leur température maximale d'utilisation. Leur température de fusion est basse car les ions volumineux les composants empêchent la formation d'un réseau cristallin. Celle-ci est influencée par la symétrie et l'encombrement stérique des ions, les interactions moléculaires et la

distribution de charge du cation. Leur tension de vapeur n'est pas mesurable et ils sont très stables thermiquement. Ils peuvent être utilisés sans risque à haute température (60°C - 100°C), ce qui est intéressant pour certaines applications dans les moteurs thermiques^{178,179,180}. Par exemple, le 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide (ou EMI-TFSI) est stable jusqu'à 400°C¹⁶⁶. La limite basse en température peut être diminuée en utilisant un mélange de deux liquides ioniques possédant le même anion mais des cations de symétrie différente. Ainsi, une gamme de température allant de -50 °C à 80°C a pu être obtenue en utilisant un mélange¹⁸¹ de N-méthyl-N-propylpiperidiniumbis(fluorosulfonyl)imide(PIP13-FSI) et de N-butyl-N- méthylpyrrolidiniumbis(fluorosulfonyl)imide(PYR14-FSI).

-Viscosité et conductivité ionique

Les liquides ioniques sont plus visqueux et moins conducteurs ioniques que les électrolytes organiques ou aqueux. Leur conductivité ionique est comprise entre 0,5 et 20 mS.cm⁻¹ et la majorité des liquides ioniques dans une fourchette de 3 à 7 mS.cm⁻¹. Leur viscosité est augmentée avec la masse molaire, la taille des ions et la possibilité de formation entre les molécules de liaisons hydrogènes et de liaisons faibles de Van Der Waals¹⁶⁶. Plus un liquide ionique est visqueux, moins les ions sont mobiles, moins il est conducteur ionique: la résistance engendrée à température ambiante sera donc supérieure à celle d'un électrolyte aqueux ou organique (d'au moins un facteur 10). Elle peut être diminuée en augmentant la température du liquide ionique ou en ajoutant de faibles quantités d'un solvant organique, mais dans ce cas, la tension maximale d'utilisation est diminuée^{171, 182}.

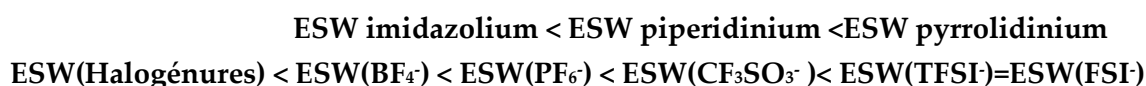
En termes de conductivité ionique à 25°C, les cations sont classés dans l'ordre suivant⁷⁴:



-Fenêtre de stabilité électrochimique

Elle est déterminée à la limite cathodique par la réduction du cation¹⁸³ et à la limite anodique par l'oxydation de l'anion et dépend également de la nature des électrodes de travail. Elle peut aller jusqu'à 6 V⁷⁴.

La fonctionnalisation des cations permet de moduler la limite de la fenêtre de stabilité électrochimique obtenue en réduction. L'ajout d'une fonction allyle (liaison triple) ou une augmentation des longueurs de chaîne des substituants permet de l'élargir¹⁸⁴. Sur un cation du type pyrrolidinium¹⁸³, l'ajout de groupements donneurs d'électrons (comme iso-butyl ou sec-butyl) vont stabiliser la charge positive portée par l'azote et donc rendre le cation plus stable en réduction. En général, la fenêtre électrochimique évolue dans l'ordre ci-dessous suivant les cations et les anions utilisés :



Cette fenêtre électrochimique peut être drastiquement réduite si les liquides ioniques ne sont pas assez purifiés et contiennent des traces d'eau ou d'halogénure. L'idéal est d'avoir moins

de 10 ppm d'eau et moins de 5 ppm d'halogénure pour espérer obtenir une grande fenêtre de stabilité électrochimique¹⁸⁵.

-Hydrophilie

Les petits cations à chaînes courtes ont tendances à être hydrophiles et ceux portant des chaînes longues plutôt hydrophobes.

-Environnement et sécurité

Les liquides ioniques étant ininflammables, ils ne s'enflammeront pas ou n'exploseront pas suite à une fuite. Ils sont appelés "solvants verts" car facilement recyclables. Toutefois, leur toxicité et leur élimination en cas de fuite dans l'environnement n'ont pas encore fait l'objet de recherches approfondies.

iii) Utilisation en tant qu'électrolyte dans des supercondensateurs

Leur utilisation de liquides ioniques en tant qu'électrolyte dans les supercondensateurs est récente⁷⁴ et permettent d'atteindre généralement des tensions d'utilisation de l'ordre de 3 V^{178, 179, 180, 186}.

La capacité des électrodes en carbone obtenue avec des liquides ioniques est inférieure à celle obtenue avec les électrolytes aqueux ou organiques (d'un facteur 2). En effet, ses ions sont trop gros pour pouvoir accéder à la totalité du réseau poreux et trop lents (coefficient de diffusion faible) pour migrer dans la structure poreuse. Plus les ions constituant le liquide ionique seront volumineux, plus la capacité sera réduite. Une étude a montré que pour atteindre une capacité maximale, la taille des ions et celle des pores doivent être peu différentes¹⁸⁷. Cependant, plusieurs phénomènes entrent en jeu. Par exemple, la fonctionnalisation des cations par des groupements comportant des doubles liaisons éthyléniques leur donne une géométrie plane qui va leur permettre de mieux circuler dans la microporosité¹⁸⁴.

Certains auteurs utilisent les liquides ioniques en tant que sel dans un solvant organique classique afin de cumuler leurs propriétés (grande stabilité électrochimique et thermique du liquide ionique et faible viscosité du solvant)¹⁷⁸. Cependant, la tension de cellule est limitée par le solvant.

Malgré leur faible conductivité et leur coût encore élevé, les liquides ioniques sont des électrolytes prometteurs voire incontournables pour les applications à haute température. Pour leur utilisation dans des supercondensateurs commerciaux, de nouveaux liquides ioniques avec de faibles viscosités, de grandes conductivités, une grande stabilité électrochimique et thermique doivent être développée.

Le choix d'un liquide ionique nécessite de faire des compromis entre grande stabilité électrochimique, bonne conductivité ionique et faible viscosité. De nouveaux liquides ioniques protiques semblent prometteurs pour être utilisés comme électrolytes pour les matériaux pseudo-capacitifs¹⁸⁸.

II) Les micro-supercondensateurs¹⁸⁹

Les systèmes électroniques embarqués et les technologies sans fil¹⁹⁰ doivent être autonomes en énergie pour effectuer leurs mesures, traiter les informations et les communiquer efficacement. Cette autonomie deviendra possible grâce à la miniaturisation des dispositifs de stockage d'énergie. Aujourd'hui, des micro-batteries sont principalement utilisées. Toutefois, leurs performances en termes de durée de vie, de puissance et de stabilité thermique sont insuffisantes pour satisfaire les exigences requises. Leur courte durée de vie restreint celle des appareils dans lesquels ils sont intégrés de manière permanente (aéronautique, bâtiment, vêtements) et pose le problème leur collecte/recyclage s'ils peuvent être remplacés. De plus, leur petit domaine de stabilité en température ne leur permet pas de fonctionner dans des conditions extrêmes comme les basses températures (applications aéronautiques et spatiales). Enfin, leur faible densité de puissance les empêche de fournir les pics de courant très brefs requis pour l'alimentation rapide de certains capteurs/actionneurs. Grâce à leur durée de vie quasiment illimitée, des densités de puissance bien plus élevées, et une aptitude à fonctionner, selon l'électrolyte utilisé, sur une large gamme de température¹³, les supercondensateurs permettraient de s'affranchir de ces limitations. Aujourd'hui, des supercondensateurs disponibles dans le commerce peuvent être assemblés avec d'autres composants électroniques sur un même support (Tableau I- 4). Leur taille tend à être miniaturisée (de l'ordre du millimètre d'épaisseur pour des capacités de la dizaine à la centaine de millifarads). Celui ayant la plus petite taille (inférieure à 10 mm²) est proposé par la compagnie Seiko Instruments. Il est compatible avec les procédés de "refusion" portant à 250 °C les composants électroniques pour les fixer sur une grille de connexion en vue d'un assemblage collectif classique sur carte.

Tableau I- 4: Caractéristiques de certains supercondensateurs commerciaux¹⁸⁹

Companie	Surface -mm ²	Epaisseur -mm	Tension -V	Capacité -mF	Référence produit
Seiko Instruments	8	0,9	2,6	14	CP3225A
OptiXtal	99	0,8	2,7	200	Mini # 9
Cellergy	150	1,7	1,4	30	CLG01P030L12
Cap-XX	300	1,25	2,3	150	GZ1

Une réalisation monolithique d'un circuit intégré incluant différents composants électroniques (transducteur, électronique de gestion, capteurs et actionneurs) et des éléments de stockage de l'énergie électrique nécessiterait de réduire la taille des supercondensateurs en conservant des capacités surfaciques acceptables et d'adapter leurs procédés de fabrications à ceux de micro-fabrication. De nouveaux dispositifs répondant à ces critères sont à l'étude: les micro-supercondensateurs. Le terme "micro" fait référence aux techniques de micro-fabrication utilisées pour leur fabrication et à la résolution de leurs motifs d'électrode (taille d'empreinte inférieure au cm² et une épaisseur totale de l'ordre de quelques centaines de nm). L'élaboration de ces "micro-supercondensateurs" sur puce, aujourd'hui qu'au stade de recherche, permettrait

des progrès majeurs dans le développement des équipements électroniques portables autonomes en énergie et dans les applications dites “d’intelligence ambiante”. Les défis à résoudre sont essentiellement d’ordre technologique: rendre les procédés de fabrications des supercondensateurs actuels compatibles avec ceux de micro-fabrication.

Les acteurs majeurs de cette recherche sont localisés à Toulouse (LAAS-CNRS, CIRIMAT, Université de Toulouse), aux Etats-Unis (Université de Stanford, MIT, Université de Berkeley, Université de Georgia Tech, Université internationale de Floride, NRL), en Corée (KIST, POSTECH), à Taiwan (Université de Taiwan) et en Chine (Université Tsinghua de Beijing, Université de Xiamen). Cette thématique a aussi débuté au CEA Grenoble (Inac) en 2010 avec le début de ma thèse.

A) Applications possibles

Les micro-supercondensateurs pourraient être utilisés dans un grand nombre de nouvelles applications à fort impact sociétal, allant de l’électronique nomade aux réseaux de capteurs autonomes sans fil (application biomédicale, domotique, transport, environnement...)

¹⁹⁰ suivant différentes associations détaillée ci-après.

1) Utilisation comme source principale d'énergie

Les micro-supercondensateurs pourront remplacer les micro-batteries dans toutes les applications d’électronique nomade nécessitant un pic de puissance et une longue durée de vie. Cette dernière est un point clé pour le développement de nombreux domaines demandeurs de sources d’énergie embarquées pour alimenter des microsystèmes autonomes. Par exemple, dans le domaine du biomédical, ils permettraient d'alimenter des micro-capteurs implantés mesurant une série de fonctions corporelles.

Les supercondensateurs fonctionnent essentiellement en courant continu car la contribution résistive liée à la porosité des électrodes prédomine pour des courants alternatifs de fréquence supérieure à 0,05 Hz. Récemment, un micro-supercondensateur à base de graphène a fonctionné à des fréquences supérieures à 5 kHz en conservant des performances comparables aux condensateurs électrolytiques (temps de charge et de décharge inférieurs à une milliseconde)¹⁹¹. Il pourrait être utilisé pour le filtrage de signal basse tension dans les adaptateurs AC-DC (120 Hz). La taille de certains circuits d’électronique de puissance pourraient être réduite grâce à son utilisation et à celle des micro-supercondensateurs ultra-puissants récemment développés¹⁹².

2) Utilisation couplé à des micro-batteries

Comme pour les supercondensateurs, les micro-supercondensateurs pourraient être couplés à des micro-batteries pour augmenter leur durée de vie et leur stabilité au cyclage.

3) Utilisation associé à des récupérateurs d'énergie ambiante

Associer des micro-supercondensateurs à des récupérateurs d'énergie ambiante tels que des cellules photovoltaïques, thermoélectriques ou des récupérateurs d'énergie vibratoire permettraient de créer des sources d'énergie totalement autonomes. La recherche concernant les microsystemes de récupération de l'énergie est florissante ^{193,194,195,196}. Ces sources d'énergie autonomes pourraient être utilisées pour alimenter des marqueurs RFID actifs ou des réseaux de capteurs sans fil ^{197,198}.

Le sigle RFID désigne la technologie de radio-identification qui utilise la communication par fréquence radio. Elle est présente dans plusieurs applications courante, comme les titres de transport en commun, les passeports biométriques, les badges d'accès, le télépéage autoroutier, et dans la logistique industrielle pour la traçabilité des produits. Les marqueurs RFID dits "actifs" sont des marqueurs alimentés par une batterie interne, permettant à la puce électronique de diffuser un signal électromagnétique à destination d'un lecteur sur des distances supérieures à 10 mètres. De nouveaux dispositifs plus autonomes en énergie associent au marqueur RFID actif un capteur micrométrique relevant température, humidité, pression, vibrations ou tout autre paramètre utile. Ils ont vu le jour grâce aux développements de la micro-électronique et à l'apparition de micro-batteries performantes. Toutefois, leur autonomie est limitée à celle de la pile ou de la batterie (accumulateurs).

Concernant les réseaux de capteurs sans fils, l'intégration poussée de leurs noeuds permet la mise en place de réseaux en incorporant un grand nombre, tolérant ainsi les défaillances individuelles, et autorisant la notion de "capteurs abandonnés", le tout à un coût de fabrication réduit. Il est donc envisageable d'intégrer des fonctions de mesure, traitement du signal, communication, gestion de l'énergie, géo-localisation et d'un actionneur dans le cas de robots dans un objet unique de taille centimétrique ou millimétrique. Ces dispositifs pourraient être utilisés dans les domaines de la domotique, du médical, des transports, de l'investigation de sites de catastrophes naturelles et industrielles, des études de migrations animales, de l'écologie, du militaire (instrumentation de terrain,...) et de l'aéronautique. Ce dernier en est très demandeur car le déploiement des capteurs est limité par les connexions filaires peu efficaces en termes de poids, consommation et installation. Les phases de maintenance et la collecte des données de l'historique des pièces de l'avion seraient améliorées grâce au déploiement de ces réseaux de capteurs sans fil miniaturisés, autonomes et intelligents, de faible consommation et localisables dans des endroits peu accessibles aujourd'hui. Le cahier des charges est contraignant: une durée du dispositif complet (réseau de capteurs et élément de stockage de l'énergie) égale à celle de l'avion (soit 40 ans) et une stabilité pour des températures allant de - 50 à + 80 °C¹⁹⁶.

B) Fabrications et performances

1) Les différentes configurations possibles

Les micro-supercondensateurs peuvent avoir deux configurations, en empilement ou interdigitée (Figure I- 20).

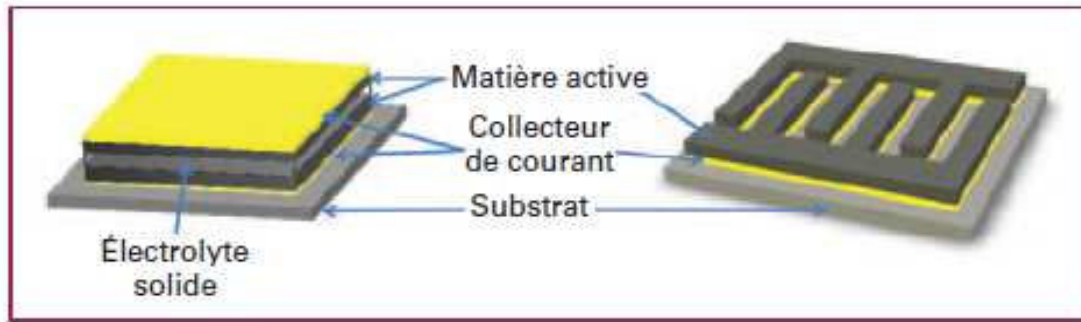


Figure I- 20: Schémas des deux configurations possibles (empilée ou planaires interdigitée) des micro-supercondensateurs¹⁸⁹

a) La configuration empilée

Dans cette configuration, des couches minces comprenant le collecteur de courant métallique, le matériau d'électrode et l'électrolyte solide sont empilées. Les deux électrodes sont en vis-à-vis comme dans un supercondensateur classique (Figure I- 20a). L'électrolyte solide joue aussi le rôle de séparateur. La configuration empilée fut la première mise en œuvre et s'inspire des techniques de fabrication des micro-batteries.

Les électrolytes solides utilisés sont le LiPON^{199,200}, des électrolytes solides à conduction protonique (oxyde de tantale, $\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot\text{H}^{201}$; membrane Nafion²⁰²) ou gel polymère comme un alcool polyvinylique ($\text{PVA}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$)^{203,204,205}. Seul le LiPON peut être utilisé à une tension de 2V, les autres sont limités à 1V. L'utilisation de ces électrolytes solides entraîne une diminution de la puissance délivrée par les dispositifs car ils ont une faible conductivité ionique et la résistance est donc augmentée.

Plus l'épaisseur de la couche de matière active est importante, plus la capacité surfacique augmente. Toutefois, la non-linéarité de l'évolution de la capacité volumique en fonction de l'épaisseur indique que quand on augmente l'épaisseur, toute la matière active n'est pas totalement utilisée²⁰⁶.

b) La configuration interdigitée

Dans cette configuration, l'anode et la cathode sont réalisées sur un même plan, le plus souvent de manière interdigitée et sont électroniquement isolées par une séparation physique (Figure I- 20b). L'électrolyte est le plus souvent liquide. Cette configuration permet de réaliser

simultanément les deux électrodes du dispositif, de s'affranchir du séparateur et d'augmenter l'accessibilité des espèces ioniques par réduction de l'inter-distance entre les deux électrodes mais nécessite une étape d'encapsulation qui peut se révéler délicate.

L'effet de l'épaisseur de la couche active sur la capacité surfacique et volumique est la même que dans le cas de la configuration empilée.

Les performances obtenues dépendent (comme dans tout supercondensateur) des matériaux utilisés (matière active et électrolyte) mais aussi de la configuration géométrique du dispositif (inter-espace i , longueur l , largeur L et nombre de doigts interdigités N). Elle doit être adaptée selon les performances souhaitées. Pour une surface disponible donnée, la configuration maximisant l'aire géométrique totale des électrodes conductrices conduira à de meilleures capacités et énergies spécifiques et celle réduisant la résistance série du dispositif conduira à une meilleure puissance. La résistance du dispositif est divisée en deux composantes, l'une associée aux caractéristiques de la matière active (nature, épaisseur, nanostructuration) et l'autre reliée à ses paramètres géométriques (résistance de l'électrolyte, aux connexions électriques et aux collecteurs de courant). Celle-ci (en particulier la résistance de l'électrolyte) peut être modélisée pour trouver la configuration optimisant la puissance du dispositif²⁰⁷. Plus l'espace entre les doigts interdigités est faible, plus la résistance due à l'électrolyte est diminuée, donc plus la puissance sera importante.

2) Procédés de fabrication

Les performances obtenues avec les différentes matières actives seront exposé dans le paragraphe suivant.

a) Dépôt électrochimique d'oxydes métalliques et de polymères conjugués

Les oxydes métalliques comme RuO_2 ^{208,200} et MnO_2 ^{209,210,211} et les polymères conducteurs comme PPy et PPT^{212,213,214} sont déposées par voie électrochimique. Cette méthode permet de les déposer localement et sélectivement sur les collecteurs de courant. Des motifs de haute résolution sont obtenus avec une hauteur de croissance théoriquement illimitée.

L'utilisation d'oxyde de ruthénium connu pour ces bonnes performances mais son coût excessif peut être envisagée pour de futures applications car les quantités de matières actives utilisées sont très faibles.

La réalisation des électrodes à base de polymères conducteurs est peu couteuse mais leur cyclabilité plus limitée que celle des oxydes inorganiques.

b) Dépôt de carbone

L'utilisation du carbone dans les micro-supercondensateur n'a commencé que vers 2005. Le défi est de déposer précisément la poudre de carbone sur les électrodes avec une bonne

cohésion et adhésion. Elle est mélangée à des liants organiques comme PVDF²¹⁵ ou inorganique comme l'oxyde de magnésium¹⁹²

Les méthodes testées sont soit quasi manuelles^{216,217,218} (seringue, dispenser ou pointe) soit automatiques et adaptées au dépôt de la matière active comme le jet d'encre²¹⁹, l'écriture directe par laser^{220,221}, la sérigraphie²¹⁵ et l'électrophorèse²²². Le dépôt peut aussi se faire via la pyrolyse d'une résine époxy déposée et façonnée au préalable par photolithographie²²³ ou via dissolution sélective d'un métal à partir d'un carbure métallique (SiC, TiC, ZrC...) en milieu acide (CDC)²²⁴. L'utilisation des CDCs est prometteuse et semble compatible avec les procédés de micro-électronique. En effet, l'ajustement des conditions expérimentales lors de sa fabrication permet d'obtenir quasiment tous les allotropes connus du carbone, du graphite aux nanotubes de carbone et en plus de ces propriétés remarquables et versatiles (pureté, densité, contrôle précis de la porosité ...), il peut être obtenu en couches minces. Un motif d'électrode micro-structuré en pur CDC^{206, 225} ou constitué d'un réseau de NTC extrêmement dense exempt de catalyseurs^{226,227} peuvent ainsi être préparé à partir d'une plaquette ou d'un dépôt de carbure par simple photolithographie.

Le jet d'encre permet d'avoir une haute résolution mais des couches de faibles épaisseurs (moins de 10 μ m). La sérigraphie conduit à des dépôts plus épais (jusqu'à 260 μ m) mais la résolution est limitée à 20 μ m. L'écriture au laser permet aussi d'obtenir des couches épaisses de 100 μ m et a une résolution de dictée par la taille du faisceau (environ 50 μ m²).

Le choix entre ces techniques dépend de :

- 1) la pureté de la matière active (si le carbone est mélangé ou non à des liants organiques et dans quelles proportions),
- 2) les épaisseurs des couches souhaitées,
- 3) la résolution sur les motifs du composant. Les performances du micro-supercondensateur dépendront de ces trois aspects et de l'électrolyte utilisé.

c) Encapsulation

L'encapsulation hermétique et stable de micro-supercondensateurs sur le wafer est très peu abordée dans la littérature et représente un défi majeur.

Elle peut être réalisée via trois méthodes suivant l'électrolyte utilisé^{228,229}:

- l'utilisation d'un capot au-dessus du système, cette technique n'est pas collective, le composant final est rigide et son épaisseur est dominée par l'encapsulation
- le laminage d'un film polymère/métal à basse température (très adapté pour les supercondensateurs en films), la flexibilité est conservée ;
- l'utilisation des procédés couches minces directement à la suite de l'empilement du micro composant (pulvérisation cathodique, évaporation de couches métalliques, dépôts en phase gazeuse d'oxydes (SiO_x, SiN_x...) ou polymères comme le poly (p-xylène), aussi appelé

parylène), ce type d'empilement donne une encapsulation fine, l'électrolyte devant être sous forme solide.

Dans le cas d'un électrolyte organique, l'encapsulation doit se faire sous vide ou sous atmosphère inerte d'Argon (quelques ppm d'eau et d'oxygène). Dans le cas des électrolytes solides, l'encapsulation est plus facile à mettre en œuvre. Une couche mince supplémentaire d'un matériau protecteur (résine,...) est déposée par laminage ou spin-coating. Par ailleurs, la température du procédé d'encapsulation ne doit pas dépasser les températures de fusion du matériau d'électrode et/ou d'ébullition de l'électrolyte.

Récemment, un micro-supercondensateur carbone/électrolyte organique sur silicium a été encapsulé à basse température ($<150^{\circ}\text{C}$) avec un capot en verre scellé avec un polymère photosensible et thermo-réticulable²¹⁵. Le scellement est effectué en boîte à gants et la prise de contact sur les collecteurs de courant est obtenue après sciage du capot. Cette technologie est efficace mécaniquement et chimiquement mais complexe à mettre en œuvre. De nombreuses voies d'encapsulation doivent être évaluées et validées afin de rendre fonctionnels les micro-supercondensateurs et de permettre le transfert industriel des procédés.

3) Performances et voies d'amélioration

a) Performances

Tout comme les supercondensateurs classiques, les micro-condensateurs sont évalués grâce à leur énergie spécifique, leur puissance spécifique, leur tension maximale d'utilisation, leur cyclabilité, leur tenue aux régimes extrêmes (basse/haute température) et leur autodécharge. Ces quatre derniers critères sont principalement liés aux matériaux utilisés (électrode et électrolyte). Leur autodécharge pourrait être inférieure à celle de supercondensateurs classiques identiques grâce aux faibles volumes d'électrolyte utilisé (moins d'impuretés créant l'autodécharge).

Comme mentionné dans les techniques de l'ingénieur¹⁸⁹, seules les unités d'évaluation diffèrent. Elles sont exprimées par cm^2 en non par g:

"Contrairement aux dispositifs macroscopiques, la capacité massique (exprimée en F.g^{-1}) ne représente pas un paramètre adapté pour caractériser un micro-supercondensateur.

La faible masse de l'électrode est en effet quasiment négligeable comparée au poids total du micro-dispositif. Compte tenu de la limitation de l'espace disponible dans le circuit électronique pour le stockage de l'énergie, la capacité est généralement ramenée à la surface, c'est-à-dire à l'empreinte que prend le composant sur le substrat. On parle alors de capacité spécifique (en F.cm^{-2}), d'énergie spécifique (en J.cm^{-2}) ou de puissance spécifique (en W.cm^{-2})."

Une vue globale des performances (énergies et puissances spécifiques) des micro-supercondensateurs de la littérature est établie sur le diagramme de Ragone (Figure I- 21) et détaillée dans le tableau en annexe et résumé dans le Tableau I- 5.

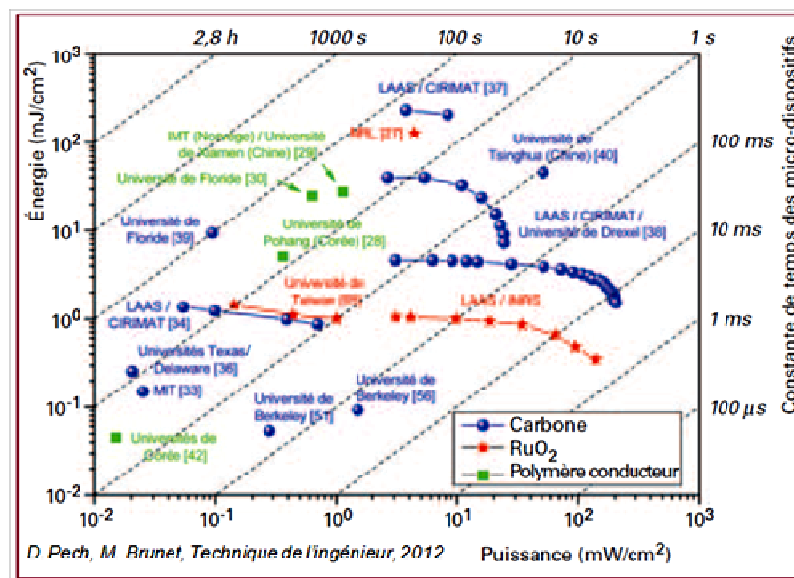


Figure I- 21: Diagramme de Ragone des principaux micro-supercondensateurs répertoriés dans la littérature¹⁸⁹

Les micro-supercondensateurs interdigités à base d'oxydes métalliques et à base de carbone atteignent les meilleures énergies spécifiques (de l'ordre de 100 à 400 mJ.cm⁻²) suivant les épaisseurs de matière actives déposées, les premiers grâce à la forte capacité de leur matière active et les seconds grâce à l'utilisation d'un électrolyte organique possédant une large gamme de tension. L'utilisation d'un électrolyte gélifié amélioré à base d'alcool polyvinylique²³⁰ a permis de réaliser un supercondensateur "tout solide" (électrode et électrolyte) atteignant des puissances spécifiques importantes (238 mW.cm⁻²).

Tableau I- 5: Meilleures performances obtenues sur des micro-supercondensateurs de trois types (Les valeurs sont rapportées à la surface géométrique des électrodes.)

Electrode	Electrolyte	Surface- mm ²	Tension- V	Capacité surfacique -mF.cm ⁻²	Energie surfacique -mJ.cm ⁻²	Référence- Annexe
Oxydes métalliques	LiPON	-	2	201	401	16
	H ₂ SO ₄ /eau	2	1	320	160	26
Polymères conducteurs	NaCl/eau	100	1	56	28	28
	KCl/eau	-	0,8	78	25	30
Carbone	NaNO ₃ /eau	6	1	91	45	14
	NEt ₄ BF ₄ /PC	25	2,5	81	253	5

b) Voies d'amélioration

Tous les efforts de recherche et développement dédiés aux supercondensateurs classiques peuvent être reportés aux composants intégrés (matériaux d'électrode, électrolytes, nanostructuration des électrodes, dispositifs hybrides) en y ajoutant le souci de leur compatibilité avec les procédés de micro-fabrication.

Des recherches plus spécifiques aux micro-supercondensateurs sont aussi menées pour l'électrolyte et le design des dispositifs interdigités.

Concernant l'électrolyte, les recherches portent sur l'élaboration d'électrolytes solides ou gélifiés possédant de meilleures conductivités ioniques, gammes de stabilité en température et fenêtres de stabilité électrochimique. Les hydrogels²³¹ (gel d'une solution ionique aqueuse) et ionogels²³² (gel contenant un liquide ionique) sont les plus prometteurs.

Les performances des dispositifs peuvent aussi être améliorées en augmentant le nombre de doigts des dispositifs interdigités et en réduisant l'espace entre eux. Grâce à leur haute résolution (5 à 100 nm), l'utilisation de la lithographie par faisceau d'électrons ou du "nano-imprint" permettrait de réaliser des motifs nanométriques et d'obtenir des "nano-supercondensateurs" avec une résistance quasiment négligeable. Le "nano-imprint" consiste à imprimer mécaniquement le template souhaité dans une résine²³³.

Enfin, l'élaboration d'électrodes à base de silicium permettrait de rendre leur intégration sur les puces plus facile. Plusieurs études ^{241, 242, 245, 246, 247, 248, 250, 251} relatent l'utilisation d'électrodes à base de silicium dans des supercondensateurs. Elles seront détaillées dans la partie suivante. C'est aussi l'objectif de cette thèse.

III) Electrodes de supercondensateurs à base de silicium

Les micro-supercondensateurs reportés dans la littérature ont des performances très prometteuses. Toutefois, comme les électrodes sont majoritairement à base de carbone ou d'oxydes métalliques, ils restent difficilement intégrable directement sur la puce de micro-électronique. Elaborer des micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium la faciliterait. Seulement quelques études reportent l'utilisation de matériaux à base de silicium pour des applications supercondensateurs. La majorité a été publiée à partir de 2010, soit en même temps que ma thèse. Le silicium est un matériau semi-conducteur donc lors des analyses électrochimiques, il a un comportement spécifique, différent de celui des métaux et des autres matériaux classiquement utilisés dans le domaine des supercondensateurs. Dans un premier temps, les principes généraux de l'électrochimie des semi-conducteurs seront exposés puis les différents types d'électrodes à base de silicium utilisés pour des applications supercondensateurs seront détaillés.

A) Modèle général de l'électrochimie des semi-conducteurs^{234,235,236}

Les phénomènes mis en œuvre lors de la mise en contact d'un semi-conducteur en présence d'un électrolyte puis lors de son utilisation en tant qu'électrode sont en partie expliqués par le positionnement du niveau de Fermi du semi-conducteur par rapport à celui de l'électrolyte.

1) Théorie du diagramme de bandes d'énergie d'un matériau

La structure électronique des matériaux peut être modélisée par la théorie des bandes d'énergie. Cette théorie est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. Ils ne peuvent prendre que certaines valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette répartition dépend de la température et obéit à la statistique de Fermi-Dirac.

La dernière bande complètement remplie est appelée « bande de valence ». La bande d'énergie permise qui la suit est appelée « bande de conduction ». La différence d'énergie les séparant est appelée le « gap » (ou bande interdite). La valeur du gap détermine la nature du matériau étudié. Si le gap est nul, le matériau est conducteur. S'il est inférieur à 5 eV, il est semi-conducteur: les électrons pourront passer de la bande de valence à celle de conduction par augmentation de la température. Sinon, il est isolant: le gap est trop important pour que les électrons puissent passer d'une bande à l'autre quelque soit l'augmentation de la température.

RQ: Les bandes de valence et de conduction jouent des rôles identiques à celui des orbitales moléculaires HOMO (highest occupied molecular orbital) et LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) dans la théorie des orbitales frontières.

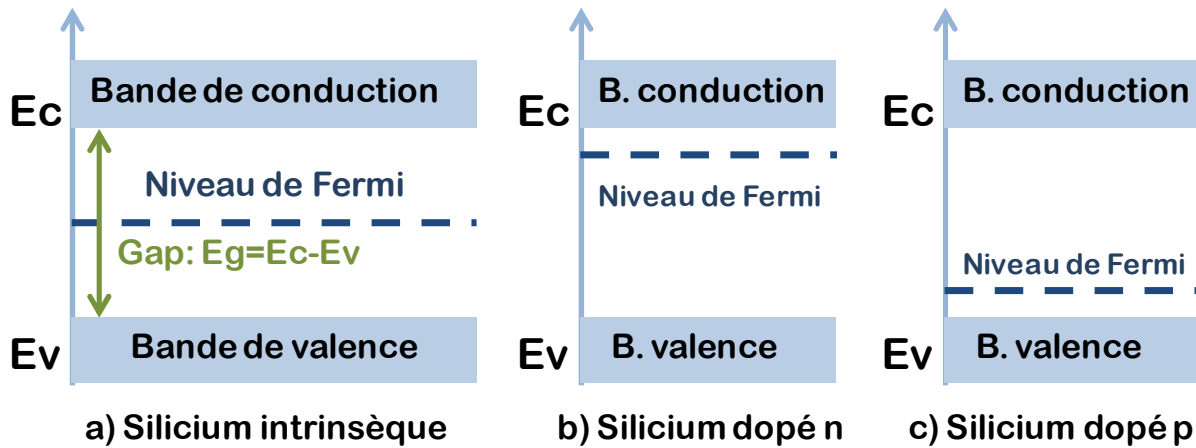


Figure I- 22: Schématisation de la structure de bandes d'un semi-conducteur intrinsèque (a), dopé n (b) ou dopé p (c).

Le niveau de Fermi est une autre énergie caractéristique des matériaux. Il représente le potentiel chimique du système. Son positionnement dans le diagramme des bandes d'énergie est relié au remplissage des bandes. A 0K, c'est le dernier niveau d'énergie possédant des électrons. Aux autres températures, la probabilité d'occupation du niveau de Fermi par les électrons est $1/2$. La répartition des électrons est symétrique par rapport au niveau de Fermi.

Dans les matériaux conducteurs, le niveau de Fermi est dans une bande d'énergie permise, la bande de conduction. Les électrons peuvent alors se déplacer dans le système électronique et circuler d'atomes en atomes.

Dans les isolants et les semi-conducteurs, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui sépare les bandes de valence et de conduction. Dans le cas des semi-conducteurs, il peut être modulé par le dopage du matériau. Pour un dopage de type p (porteurs majoritaires: les trous), il est déplacé vers la bande de valence et pour un dopage de type n (porteurs majoritaires: les électrons) vers la bande de conduction. La position du niveau de Fermi suivant le taux de dopage peut être calculé grâce aux Formules I-8 :

Formules I- 8: Calcul de du niveau d'énergie du niveau de Fermi suivant le dopage du semi-conducteur

Semi-conducteurs intrinsèque: $E_{Fi} = \frac{(E_c - E_v)}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right)$

Semi-conducteurs avec un dopage p: $E_{Fp} = E_v + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_A}\right)$

Semi-conducteurs avec un dopage n: $E_{Fn} = E_c - \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{N_c}{N_D}\right)$

Avec E_{Fi} : le niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque (V)

E_{Fp} : le niveau de Fermi dans un semi-conducteur dopé p (V)

E_{Fn} : le niveau de Fermi dans un semi-conducteur dopé n (V)

E_c : le niveau d'énergie de la bande de conduction (V)

E_v : le niveau d'énergie de la bande de valence (V)

N_A : le nombre d'accepteurs introduits par le dopage (Atomes.cm⁻³)

N_D : le nombre de donneurs introduits par le dopage (Atomes.cm⁻³)

N_c : le nombre de porteurs dans la bande de conduction (Porteurs.cm⁻³)

N_v : le nombre de porteurs dans la bande de valence (Porteurs.cm⁻³)

k_B : la constante de Boltzmann

T : la température (K)

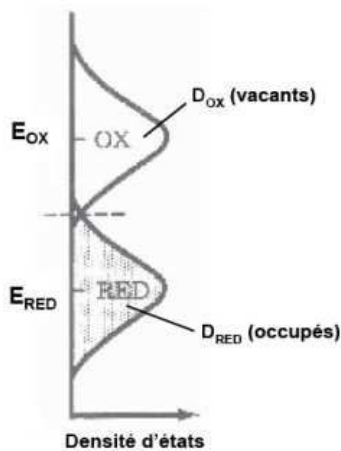
2) Niveau de Fermi de l'électrolyte

Pour un couple rédox en solution, le niveau de Fermi se calcule à partir de son potentiel rédox via la formule:

$$E_{FRO} \text{ (eV)} = -4.5 \text{ (eV)} - e \times V_m \text{ (Volt) (eV)} \quad \text{(Formule I- 9)}$$

Avec : E_{FRO} le niveau de Fermi du couple rédox

$V_m = E^\circ_{\text{redox}}$ dans le cas où aucun potentiel n'est appliqué à l'électrode
et $V_m =$ potentiel appliqué à l'électrode dans un montage à trois électrode.



La Figure I-23 montre les états électroniques définis dans une solution électrolytique. Les espèces oxydées constituent les états vacants et les espèces réduites, les états occupés. Les niveaux d'énergie des ions fluctuent autour de leurs valeurs les plus probables E_{ox} et E_{red} , et leurs densités d'états sont des gaussiennes centrées sur ces valeurs.

Figure I- 23: Modèle d'énergie fluctuant pour un couple redox en solution

3) Description du phénomène

Du fait de leur structure électronique en « bandes », les semi-conducteurs ($0 \text{ eV} < \text{gap} < 5 \text{ eV}$) et les métaux auront des propriétés différentes, notamment leur comportement en présence d'un électrolyte ou lors d'études électrochimiques.

Quand une électrode semi-conductrice est mise en contact avec une solution contenant un couple redox (inerte vis-à-vis de l'électrode), le niveau de Fermi du semi-conducteur se déplace pour atteindre le même que celui de l'électrolyte (E_{FRO}). Cette égalisation s'accompagne aussi d'un mouvement de charges entre le semi-conducteur et l'électrolyte. Le sens de l'échange

dépend de la position initiale du niveau de Fermi du semi-conducteur par rapport à celui de l'électrolyte. Une différence de potentiel électrique entre les deux phases s'établit dans des zones de faible épaisseur de chaque côté de l'interface électrode/électrolyte entraînant une accumulation de charges de signes opposées de part et d'autre de l'interface. L'épaisseur de ces zones dépend des conditions spécifiques du système comme le taux de dopage du semi-conducteur, la concentration et la nature de l'électrolyte et du potentiel appliqué²³⁵.

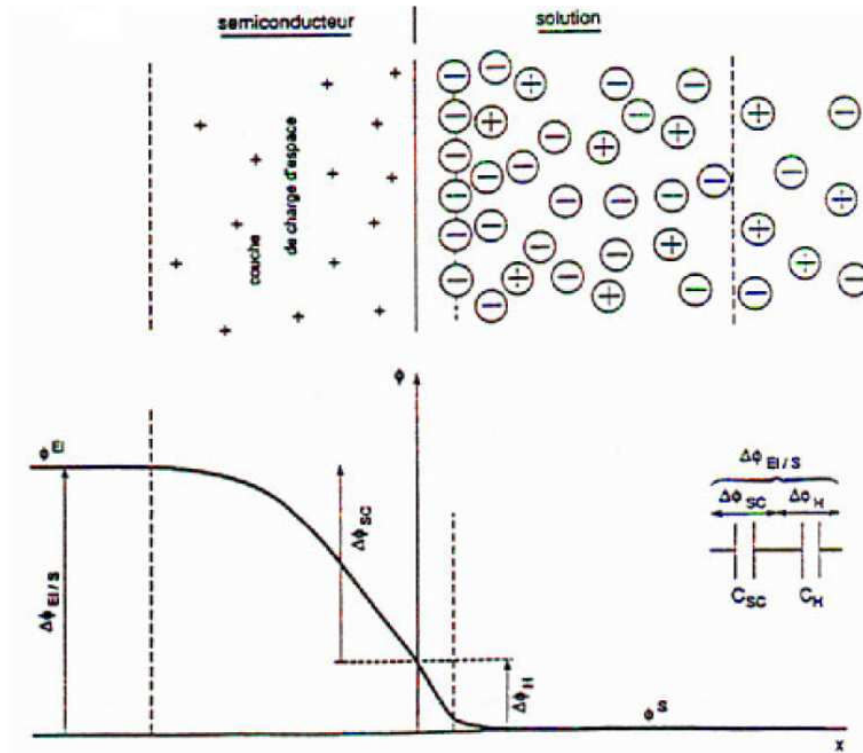


Figure I- 24: Structure et distribution de potentiel électrique (Φ) à l'interface semi-conducteur/solution. Cas où $\Delta\Phi_{\text{électrode /solution}} > 0$, sans adsorption spécifique.

Du côté de l'électrolyte, la distribution de potentiel se fait via la double couche électrochimique comme pour les électrodes métalliques ou de supercondensateurs en carbone. Suite à la polarisation de l'électrode, les ions de signe opposé viennent contre elle et forment la double couche électrochimique (composée d'une couche compacte proche de l'électrode nommée couche d'Helmholtz et d'une couche diffuse (où les concentrations des ions solvatés de signes contraires s'égalisent quand on s'éloigne de l'électrode)). Elle a été décrite plus en détail au chapitre I-I-B-2. La capacité de la couche de Helmholtz des métaux²³⁷ est autour de $10\text{-}20 \mu\text{F.cm}^{-2}$ alors que celle du silicium^{238, 239} est bien inférieure autour de $1\text{-}5 \mu\text{F.cm}^{-2}$.

Du côté de l'électrode, la distribution de potentiel se fait de manière différente suivant que l'électrode soit métallique ou semi-conductrice. Une électrode semi-conductrice fortement dopée ($N > 10^{18} \text{cm}^{-3}$) est dite dégénérée et a un comportement similaire à celui des métaux. En effet, son niveau de Fermi est très proche de la bande de conduction (dopage n) ou de la bande de conduction (dopage p) ce qui permet une circulation facile des porteurs majoritaires²³⁴.

Dans une électrode métallique, la charge superficielle se trouve confinée dans une couche d'épaisseur beaucoup plus petite que la couche d'Helmholtz en solution car il y a une densité très élevée d'électrons libres. On néglige donc son épaisseur en première approximation et la quasi-totalité de la différence de potentiel s'établit dans la solution (dans la couche d'Helmholtz). Au contraire, dans un semi-conducteur, où la densité de porteurs libres est moindre, la charge se répartit dans une couche épaisse de plusieurs dizaines d'Angströms, nommée « couche de charge d'espace ». La majeure partie de la variation de potentiel s'établit donc dans la couche de charge d'espace. La capacité différentielle globale à l'interface est équivalente à 2 capacités en série et est déterminable expérimentalement. Elle est donc exprimée en fonction de C_{sc} et C_H par la relation:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{sc}} \quad \text{(Formule I- 10)}$$

Avec C la capacité totale à l'électrode

C_H la capacité de Helmholtz

C_{sc} la capacité de la zone de charge d'espace dans le semi-conducteur

Quand C_{sc} ($10\text{-}100 \text{ nF.cm}^{-2}$) $\ll C_H$ ($1\text{-}3 \text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$), la capacité globale est déterminée par la seule couche de charge d'espace du semi conducteur ($\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}}$).

La variation du potentiel électrique dans le semi-conducteur près de l'interface entraîne la variation des niveaux énergétiques électroniques dans la couche de charge d'espace, où se produit une courbure des bandes de conduction et de valence. Les bandes d'énergie en surface sont différentes de celles dans le volume du semi-conducteur. La position initiale du niveau d'énergie de Fermi de l'électrode par rapport à celui de l'électrolyte déterminera le sens de courbure de cette bande (Figure I-25). Différents cas existent.

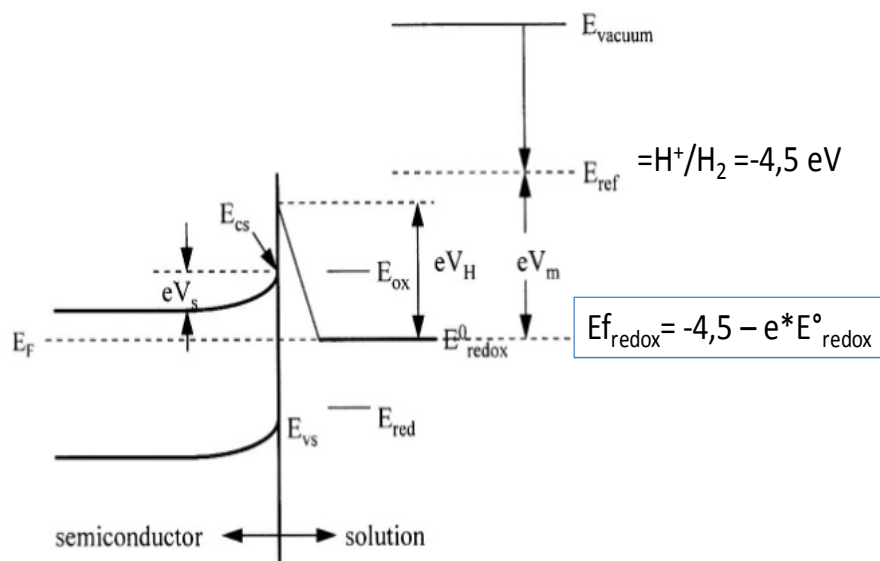


Figure I- 25: Illustration des niveaux d'énergie pour une interface électrode/électrolyte. (V_m =potentiel mesuré dans un montage à trois électrodes)

On décrit dans un premier temps, le cas idéal dans lequel on néglige la présence d'états de surface (qui créent des bandes dans le gap du semi-conducteur). Les états de surface sont des niveaux d'énergie électronique localisés dans le gap et étant capables de transférer des charges entre le solide et l'électrolyte. Ils ne sont présents qu'à la surface de l'électrode et sont dus à des liaisons pendantes, à l'adsorption ionique, à des groupes ioniques de surface, ...

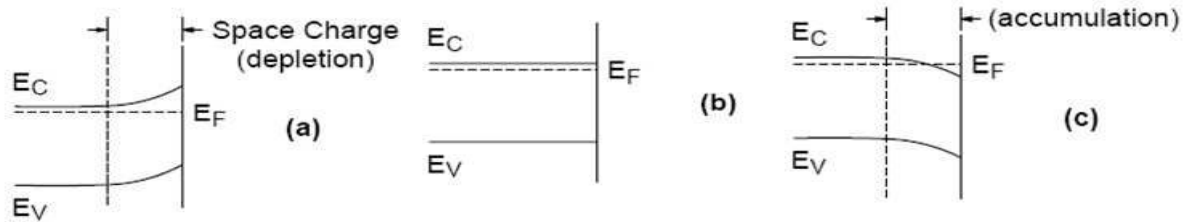


Figure I- 26: Trois états de la Zone de charge d'espace dans le cas d'un dopage de type n^{238} : a) état de déplétion, b) état de bandes plates et c) état d'accumulation

Si E_{FRO} est à la hauteur de la bande du porteur majoritaire dans l'électrode semi-conductrice, le sens de la courbure de bande qui s'établit correspond à une variation de potentiel négative pour un semi-conducteur de type n et positive pour un semi-conducteur de type p. Il y a accumulation du porteur majoritaire à la surface

Si E_{FRO} est dans la bande interdite, le sens de courbure de bande correspond à une variation de potentiel positive pour un semi-conducteur de type n et négative pour un semi-conducteur de type p. Il y a appauvrissement (déplétion) du porteur majoritaire à la surface. Cet appauvrissement est d'autant plus grand qu' E_{FRO} est éloigné du bord de la bande de ce porteur majoritaire. Il y a un transfert de charges du signe du porteur majoritaire du semi-conducteur vers l'électrolyte.

Si E_{FRO} est plus proche du bord de la bande du porteur minoritaire que celui du porteur majoritaire, le porteur minoritaire dans le semi-conducteur deviendra majoritaire en surface : il y a inversion entre la surface et le volume du semi-conducteur. Celle-ci est rarement observée car les réactions électrochimiques les consomme généralement rapidement et évite leur accumulation dans la zone de charge d'espace.

Le potentiel auquel aucun excès de charge n'existe, c.a.d où aucune courbure de bande se produit est appelé « potentiel de bande plate » (V_{BP}). Il est à la limite de la zone de déplétion et d'accumulation. Sa détermination expérimentale sera présentée plus tard.

Les mêmes phénomènes sont présents dans le cas d'une électrode semi-conductrice au contact d'une solution en faisant varier la différence de potentiel en appliquant une tension électrique V_m entre cette électrode et une électrode de référence en jonction avec la solution. Le niveau de Fermi E_{Fsc} est déplacé par rapport à celui de l'électrode de référence, ce qui entraîne une variation de la courbure des bandes analogues à celle décrite ci-dessus. Pour une valeur de potentiel appliqué, il y aura équilibre entre le nombre d'électrons retirés et injectés dans l'électrode. Cette valeur particulière du potentiel est appelé le potentiel de bande plate.

La présence d'états de surface dans le gap entraîne un décalage par rapport à ce comportement idéal. Par exemple, le niveau de Fermi peut être fixé et il n'y aura pas de variation de la courbure de bande suivant celle du potentiel appliqué. Les charges passeront par effet tunnel au niveau de la bande. On l'appelle « Fermi Level Pinning »²⁴⁰.

4) Détermination du potentiel de Bande Plate via l'équation de Mott-Schottky

Le potentiel de bandes plates est le potentiel pour lequel il n'y a pas de courbure de bandes, c'est à dire que le niveau de Fermi du semi-conducteur est égal au potentiel appliqué. Il permet de déterminer le niveau de Fermi « initial » du semi-conducteur et d'en déduire le diagramme de niveaux d'énergie électronique pour chaque semi-conducteur au contact d'une solution donnée. En effet, le niveau d'énergie de la bande de conduction en contact avec l'électrolyte (notée ECsurf) est décalée par rapport au niveau de Fermi de ΔE et du niveau d'énergie de la bande de valence en contact avec l'électrolyte (EVsurf) de $-E_g$. ΔE est calculé grâce à la formule:

$$\Delta E = 2,3 \times k_B \times T \times \log\left(\frac{2,5 \times 10^{19}}{n}\right) \quad \text{(Formule I- 11)}$$

Avec ΔE la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la bande de conduction

k_B la constante de Boltzman

T la température

n le taux de dopage du semi-conducteur

Sa connaissance permet de déterminer l'état dans lequel se trouve le semi-conducteur.

On aura une déplétion si $V > V_{BP}$ pour un semi-conducteur de type n et si $V < V_{BP}$ pour un semi-conducteur de type p.

Une inversion se produira si $V = V_{BP} + \frac{n \times E_g}{q_e}$ dans le cas d'un semi-conducteur de type n et $V = V_{BP} - \frac{p \times E_g}{q_e}$ dans le cas d'un semi-conducteur de type p. Une accumulation aura lieu si $V < V_{BP}$ pour un semi-conducteur de type n et $V > V_{BP}$ pour un semi-conducteur de type p.

Le potentiel de bande plate est déterminé expérimentalement par l'étude des variations de la capacité différentielle de la couche de charge d'espace C_{sc} en fonction du potentiel appliqué. Cette capacité suit la relation de Mott-Schottky dans un domaine de potentiel correspondant à un état de déplétion du semi-conducteur en surface.

Ce modèle de calcul est valable si 2 hypothèses sont vérifiées :

- Deux capacitances doivent être considérées (celle de la zone de charge d'espace et celle de la double couche). Comme ces capacités sont en séries, l'inverse de la capacité totale est la somme de l'inverse de ces deux capacités. Comme la capacité de la zone de charge d'espace est très inférieure à celle de la double couche (de l'ordre de 2 à 3 fois), la contribution de la capacité de

double couche à la capacité totale est négligeable. Ainsi, la capacité mesurée par cette méthode est celle de la zone de charge d'espace.

-Le circuit équivalent utilisé dans ce modèle est une combinaison en série d'une résistance et d'une capacité. La capacitance est mesurée à partir de la partie imaginaire de l'impédance en utilisant la relation:

$$Z'' = 0,5 \times \pi \times f \times C \quad \text{(Formule I- 12)}$$

Avec: Z'' la partie imaginaire de l'impédance
 f la fréquence correspondant au Z'' choisi pour évaluer la capacité
 C la capacité de l'électrode

RQ: Cette formule n'est valable que si la fréquence utilisée est assez grande (de l'ordre du kHz).

Il y a différentes méthodes pour effectuer la mesure requise dans la courbe de Mott-Schottky.

La fonction de séries automatiques peut-être utilisée pour enregistrer le spectre d'impédance sur un ensemble de fréquence à différents potentiels. Une fréquence donnée peut être sélectionnée et la partie imaginaire de l'impédance peut être calculée à cette fréquence pour chaque potentiel. De même, une combinaison en série d'une résistance et d'une capacité peut-être utilisée pour correspondre aux données expérimentales. Ceci va directement générer des valeurs de capacités pour les différentes fréquences. Cependant, pour que les résultats de cette méthode soit valables, le circuit équivalent utilisé doit être valide sur toute la gamme de fréquence utilisée.

On peut aussi effectuer des mesures d'impédances à une seule fréquence sur une plage de potentiels et on tracera la valeur des paramètres (correspondant au circuit équivalent choisi) en fonction du potentiel appliqué. Le circuit équivalent choisi doit-être valable à la fréquence choisie.

Tout ce qui a été dit ci-dessus n'est valable que si le semi-conducteur est idéal-ce qui est rarement le cas. Il est notamment difficile de le déterminer en présence d'une couche d'oxyde.

B) Le silicium poreux

1) Massif ^{241,242,243}

Le silicium poreux (PSi) possède une surface développée relativement grande (600 m².cm⁻³ du matériau concerné). Il est obtenu par gravure chimique ou électrochimique de silicium cristallin massif ayant un dopage de type p ou n. La gravure électrochimique est la plus employée car elle est plus rapide et plus reproductible. En général, la solution de gravure est un mélange d'acide fluorhydrique (HF) dans de l'éthanol et de l'eau. La concentration de la solution de gravure, la densité de courant d'anodisation et le temps de gravure permettent de contrôler

les propriétés du silicium poreux. Ces propriétés sont la porosité (c.a.d le pourcentage de couverture des pores sur le substrat), la forme et la profondeur des pores.

Dans la littérature, deux publications reportent l'utilisation de silicium poreux comme électrodes de supercondensateurs.

Dans la plus ancienne²⁴¹, le silicium poreux est obtenu par gravure anodique de substrats de silicium dopé p ou n dans une solution composée de 15% de HF dans un mélange éthanol/D₂O pendant 10 minutes. Les électrodes ont ensuite été caractérisées en dispositif dans un électrolyte organique (NEt₄BF₄ (0,25M) PC). Les courbes de voltampérométrie cyclique et les diagrammes de Nyquist présentent un comportement résistif. Une capacité de 130 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ a été atteinte.

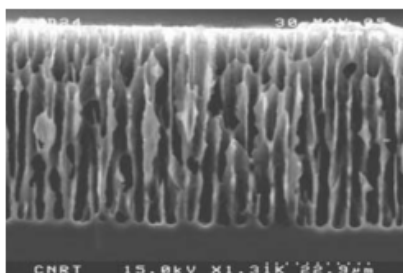


Figure I- 27: Image MEB de silicium poreux²⁴²

Dans l'autre étude²⁴², les électrodes en silicium macroporeux (PMSi) ont été fabriquées par gravure anodique dans une solution d'HF aqueuse avec l'ajout du surfactant TritonX-100 à partir d'un substrat de silicium (100) dopé p (résistivités de 30-50 $\Omega\text{.cm}$). Ce matériau est connu pour conduire à la formation de macropores très bien orientés avec un diamètre de 1 à 5 μm ²⁴⁴ (Figure I- 27). Les électrodes sont faites en appliquant une densité de courant de 58 mA.cm^{-2} sur une surface de 3.44 cm^2 avec une solution d'HF (30%wt). Après 1h, des macropores profonds de 43 μm avec un diamètre de pores moyen de 3 μm sont obtenus. La porosité est estimée à 36%. En se basant sur cette valeur et sur la surface de 600 $\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$, la surface spécifique estimée peut atteindre 400 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ce qui est assez important. Les électrodes sont testées en dispositif à 2 électrodes avec du Nafion comme séparateur et H₂SO₄, 20% comme électrolyte. L'utilisation de silicium poreux dopé et recouvert d'une fine couche d'or a permis d'atteindre une capacité de 320 $\mu\text{F.cm}^{-2}$.

2) Nanofils ²⁴⁵

Les nanofils ont été obtenus par croissance CVD sur un substrat d'acier inoxydable. Le catalyseur est un film mince d'or épais de 50 nm. Un recuit à 485°C pendant 30 minutes permet de casser le film d'or en nanoparticules. La croissance est ensuite réalisée à 485°C pendant 30 minutes avec un flux de silane (2% avec de l'argon) de 50 sccm et une pression constante de 40 Torr. Ce procédé de croissance conduit typiquement à une masse de 0.5 ~ 1 mg.cm^{-2} de nanofils de silicium. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est d'environ 20 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. L'originalité de ce travail est de créer de la porosité dans les nanofils de silicium en y insérant et désinsérant du lithium. Pour se faire, l'électrode est cyclée par rapport au lithium métal (contre-électrode) dans un électrolyte LiPF₆ (1M) EC:DEC. Un optimum de porosité est obtenu après 5

cycles de lithiation/délithiation. Grâce à ce prétraitement, la surface BET a été multipliée par 5. La porosité est créée dans la nanostructure 1D avec une distribution de pores uniforme (Figure I-28). Il n'y a aucun renseignement concernant le dopage du silicium. Les électrodes ainsi préparées sont directement utilisées comme électrode dans les micro-dispositifs avec différents électrolytes (LiPF_6 (1M), PC et NEt_4BF_4 (1M), PC). Lors du cyclage galvanostatique à une densité de courant de 10 A.g^{-1} et une tension de 2, 5 V, la capacité obtenue est de 30 F.g^{-1} , la densité d'énergie de 20 Wh.kg^{-1} et la densité de puissance de 22 W.kg^{-1} . La publication correspondant est cependant assez confuse sur les conditions de cyclage (2 ou 3 électrodes), l'électrolyte réellement utilisé pour les performances, la mesure de la surface spécifique et la précision associée...

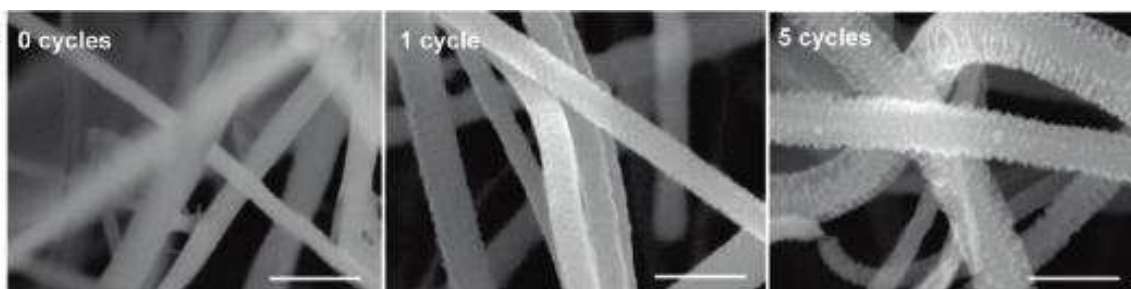


Figure I- 28: Images MEB de nanofils de silicium cyclé avec du lithium pour obtenir des nanofils de silicium poreux²⁴⁵

C) Nanofils de silicium recouvert d'une autre matière active

Les nanofils de silicium peuvent aussi jouer le rôle de template et être recouverts d'une autre matière active, comme NiO ^{246,247} ou SiC ²⁴⁸. Dans les deux cas, les nanofils ont été obtenus par gravure humide de silicium (100) dopé p catalysée par la présence d'argent. Cette technique sera explicitée au chapitre II. Il faut cependant noter que dans ce cas de géométrie, le silicium n'est plus le matériau d'électrode à proprement parler, il constitue seulement le substrat sur lequel le matériau d'électrode est déposé et il est utilisé essentiellement pour la nanostructuration du matériau actif.

1) Par NiO ^{246,247}

Les nanofils ont été gravés dans un substrat de silicium (100) dopé p ($1\text{-}10 \text{ m}\Omega.\text{cm}$). Le substrat est immergé dans une solution de gravure composée d' HF (4,8 M) et d' AgNO_3 (0,005 M) pendant 1 minute pour précipiter les particules d'argent et immédiatement après transférer dans une autre solution de gravure composée de HF (4,8 M) et d' H_2O_2 (0,3 M) à 50°C pour effectuer la gravure catalytique du silicium. Après 45 minutes, le substrat est nettoyé avec une solution d' HNO_3 (1:1 v/v) diluée pendant 1h pour enlever les résidus du catalyseur d'argent et rincer trois fois avec de l'eau désionisée pour s'assurer que tout le HF a été éliminé. Les nanofils obtenus ont une longueur d'environ $40\mu\text{m}$ et des diamètres compris entre 30 et 300 nm.

Dans un second temps, un film de Nickel métallique est déposé sur les nanofils à 60°C par un dépôt électroless dans une solution alcaline à pH 7, 5 composée de NiSO_4 (1.0 M), NH_4F (2.5 M), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.5 M) et dodecylsulfate de sodium (0.01 g). Le pH est ajusté en ajoutant du NH_4OH . Après 7 minutes de dépôt, les échantillons sont lavés dans l'acétone puis séchés à 60°C sous vide. Enfin, les films de nickel métalliques recouvrant les nanofils sont oxydés par un recuit à 350°C pendant 1 h conduisant à 3, 75 mg de NiO .

Les électrodes sont ensuite caractérisées dans un montage à 3 électrodes dans une solution de KOH (2M). Les courbes de voltampérométrie cyclique et les diagrammes de Nyquist indiquent qu'elles présentent un comportement pseudo-capacitif. Une capacité de 787 F.g^{-1} (de NiO) est obtenue pour un courant de décharge de 2,5 mA et diminue de 4% après 500 cycles.

2) Par SiC^{248}

Les nanofils de silicium ont été obtenus par gravure humide du silicium (100) dopé p (1-5 $\text{m}\Omega\text{.cm}$) en utilisant un mélange oxydant/gravant composé de 20mM AgNO_3 et 5M HF à 50°C. Ces conditions conduisent à des nanofils ayant des diamètres compris entre 20 et 300 nm²⁰. SiC a été déposé dessus en utilisant un four CVD à basse pression et du 1,3-disilabutane (DSB) comme précurseur unique de $\text{SiC}^{249,248}$ (Figure I- 29). Ces nanofils sont stables pendant un long cyclage dans une solution aqueuse de KCl à 3,5M dans une fenêtre électrochimique [-0,2V; 0,6V] vs Ag/AgCl . L'effet de la nanostructuration 1D est facilement démontré puisqu'une électrode avec des nanofils de 6 μm de long a une capacité 38 fois plus importante (240 $\mu\text{F.cm}^{-2}$) que celle d'un film mince de SiC seul. On peut noter que la capacité de double couche électrochimique est donc d'environ 6 $\mu\text{F.cm}^{-2}$. En augmentant la longueur à 32 μm , on peut obtenir une capacité de 1700 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ (Tableau I- 6). Les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues avec une forte vitesse de balayage sont très inclinées, ce qui indique un comportement très résistif.

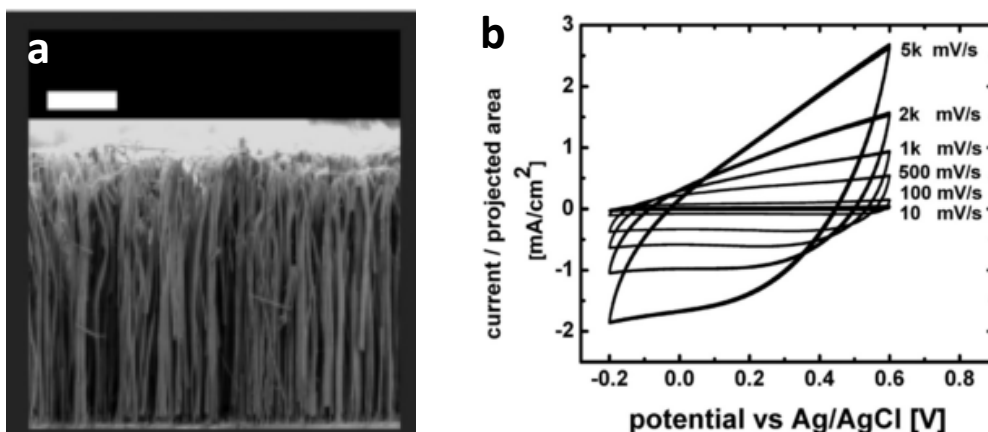


Figure I- 29: Caractérisation des électrodes avec des nanofils de silicium recouvert de SiC^{250} . (a) Images MEB des nanofils de silicium gravés²⁴⁸ (Barre d'échelle = 10 μm). (b) Courbes de voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte KCl (1M) à différentes vitesses de balayage.

D) Nanostructures de SiC^{250,251,252,253}

Des nanofils de SiC peuvent aussi être obtenus par croissance directement sur un film mince de 3C-SiC dopé n déposé sur un substrat de silicium (100) recouvert d'une couche isolante de SiO₂ (1,5mm). Le film mince de 3C-SiC est déposé par CVD basse pression en utilisant du méthylsilane comme précurseur et de l'ammoniac comme dopant in-situ²⁵⁴. Les nanofils de SiC sont obtenus par un procédé CVD catalysé par du Nickel semblable à ce qu'on a mentionné pour le dépôt de SiC sur les nanofils de silicium. Les nanofils obtenus sont denses et longs de 6µm.

Les électrodes sont ensuite caractérisées dans un montage à trois électrodes avec KCl (3M) comme électrolyte. Une capacité de 240 µF.cm⁻² est obtenue. Les électrodes présentent aussi une bonne stabilité au cyclage avec une rétention de 95% de la capacité après 200 000 cycles. Toutefois, le comportement capacitif des électrodes se dégrade pour des vitesses de balayage supérieures à 200 mV.s⁻¹ à cause de leur résistance interne assez élevée. Cette dernière pourrait être diminuée en dopant in-situ les nanofils, par exemple avec de l'azote en injectant de l'ammoniac pendant la croissance.

Les nanofils de SiC ont aussi été obtenus sur du graphène²⁵³ et du tissu de carbone²⁵².

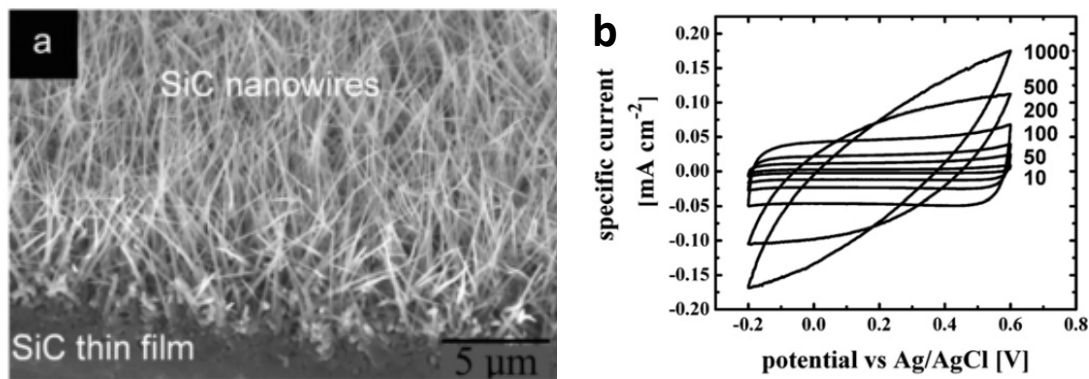


Figure I- 30 : Caractérisation des électrodes avec des nanofils de SiC²⁵⁰. (a) Images MEB des nanofils de SiC. (b) Courbes de voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte KCl (3M) à différentes vitesses de balayage (exprimée en mV.s⁻¹).

Le tableau I-6 récapitule les performances des électrodes à base de silicium utilisées pour les applications supercondensateurs, mentionnées dans le paragraphe III.

Tableau I- 6: Résumé des données de la littérature sur les électrodes de supercondensateurs à base de silicium.

Matériau d'électrode	Fenêtre électrochimique	Electrolyte	Capacité surfacique $-\mu\text{F.cm}^{-2}$	Densité d'énergie $-\mu\text{J.cm}^{-2}$	Nombres de cycles	Ref.
Electrode seule						
SiC/SiNFs (L=32 μm)	-0.2 à +0.6 V vs Ag/AgCl	1M KCl	1,7.10 ³ @ 50 mV.s ⁻¹	-	10 ³ (perte: 5%)	[256]
SiC NFs (L=6 μm)	-0.2 à +0.6 V vs Ag/AgCl	3.5M KCl	240 @100 mV.s ⁻¹	-	2.10 ⁵ (perte: 3%)	[258]
SiC NFs (L=?) sur tissus de carbone	0 à +0.6 V vs Ag/AgCl	2M KCl	17,7.10 ³ @ 200 mV.s ⁻¹		10 ⁵	[259]
SiC NFs (L=?) sur graphène	-0.2 à +0.6 V vs Ag/AgCl	1M KCl	350 @ 500 mV.s ⁻¹		10 ⁵	[260]
SiNFs/NiO (L=40 μm)	0 à +0.7 V vs SCE	H ₂ SO ₄ , 20%	787,5 F.g ⁻¹ (NiO) @2,5mA	-	500 (perte: 4%)	[254]
Dispositifs						
SiNFs avec prétraitement au Li	0 à 2.5V	NEt ₄ BF ₄	45.10 ³ à 90.10 ³ @2.44 mA.cm ⁻²	281.10 ³	-	[253]
Si poreux (L= 43 μm)	0 à 0.5V	NEt ₄ BF ₄ (0.25M), PC	120 10mV.s ⁻¹	15	-	[249]
Si poreux (L= 48 μm)	-	3.8M H ₂ SO ₄	2.9	-	-	[250]
Si poreux recouvert d'or (L= 43 μm)	-	3.8M H ₂ SO ₄	320	-	-	[250]
Si poreux recouvert d'or (L= 48 μm)	-	LiClO ₄ (1M), PC:DMC (1:3)	40	-	-	[250]

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a mis en avant l'intérêt grandissant pour les supercondensateurs et les micro-supercondensateurs. Elaborer des micro-supercondensateurs performants et facilement intégrables dans les circuits de micro-électroniques est un enjeu majeur pour les décennies à venir. Ils pourraient être utilisés dans de nombreux domaines (logistique, armée, micro-électronique, biomédical...) soit comme source primaire de puissance ou comme source secondaire de soutien aux micro-batteries, soit associés à des récupérateurs d'énergie ambiante pour créer des sources autonomes d'énergie. Les électrodes des micro-supercondensateurs actuels sont principalement à base de carbone ou d'oxydes métalliques (RuO_2 , MnO_2 ...) et présentent des performances très prometteuses. Toutefois, ils restent difficilement fabricables directement sur les puces de micro-électronique. Elaborer des électrodes à base de silicium faciliterait cette intégration. Seules quelques publications, la majorité a été publiée en même temps que cette thèse, présentent des électrodes à base de silicium pour des applications supercondensateurs. Elles peuvent être divisées en trois catégories: les électrodes en silicium poreux (Nanofils ou massif), les électrodes avec des nanofils de SiC et les électrodes avec des nanofils de Si recouvert d'une autre matière active (NiO, SiC). Ces deux dernières sont très prometteuses mais le silicium n'est pas la matière active. De plus, de nombreuses questions restent en suspens: Quelle est la stabilité du silicium dans les différents électrolytes? Quelle est l'importance de sa préparation de surface? Quelle est l'influence de sa nanostructuration sur les performances? Quelle est l'importance du dopage du silicium sur les performances et le comportement électrochimique des électrodes? Quelle est l'influence des paramètres des nanostructures (dopage, longueur, densité, diamètre, branches) sur les performances des électrodes? Peut-on utiliser des électrolytes ayant une tension plus élevée, comme les liquides ioniques avec le silicium? Quelle est la stabilité et les performances de micro-supercondensateurs avec de telles électrodes? Comment peut-on les améliorer? Comment augmenter la surface des électrodes? Les procédés utilisés sont-ils compatibles avec ceux utilisés en micro-électronique? Cette thèse a répondu à ces questions. Les résultats obtenus seront présentés dans les chapitres suivants.

Ce travail s'articule autour de quatre axes principaux :

- L'élaboration de nanostructures (nanofils et nano-arbres) de silicium par dépôt chimique en phase vapeur (« Chemical Vapor Deposition »-CVD).
- La caractérisation électrochimique de ces électrodes dans différents électrolytes (électrolytes organiques et liquides ioniques).
- L'étude des performances (Energie, Puissance, stabilité au cyclage...) de micro-supercondensateurs avec de telles électrodes.
- L'exploration de nouvelles pistes (traitements de surface, nouvelles architectures de micro-supercondensateurs...) pour améliorer leurs performances.

Le chapitre suivant (II) présente la croissance des nanostructures de silicium par CVD: l'état de l'art, les conditions expérimentales, le développement de nouveaux procédés de croissance pour obtenir des nano-arbres fortement dopés, longs, denses et hyperbranchés.

Références du chapitre I

- ¹ <http://www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/18e/bouteilleleyde/>.
- ² http://www.physique.vije.net/1STI/electricite_m.php?page=condensateurs1.
- ³ **H.E. Becker**, *US Patent 2800616* (1957).
- ⁴ **R. A. Rightmire**, *Electrical energy storage apparatus* (1966).
- ⁵ **D.L. Boos**, *US Patent 3536963* (1970).
- ⁶ **J. R. Miller**, "A brief history of supercapacitors," *Battery and Energy Storage Technology*, (2007) 61.
- ⁷ **A. Burke, M. Miller**, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 7538–7548
- ⁸ Energy, Basic Research Needs for Electrical Energy Storage - Report of the Basic Energy Sciences, *Workshop on Electrical Energy Storage* (2007).
- ⁹ **A. Burke, M. Miller**, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 514.
- ¹⁰ http://www.nesscap.com/product/edlc_large1.jsp.
- ¹¹ <http://www.ndb.com.tw/chemi-con/dl-dl-e-090901.pdf>.
- ¹² **A. Burke**, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1083.
- ¹³ **P. Simon, Y. Gogotsi**, *Nature Material*, 7 (2008) 845.
- ¹⁴ **J.R. Miller, P. Simon**, *Science*, 321 (2008) 651.
- ¹⁵ **R. Kötz, M. Carlen**, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2483.
- ¹⁶ **A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp**, *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 11.
- ¹⁷ <http://www.defense.gouv.fr/dga/actualite-dga/2010/dix-huit-tonnes-ont-roule-a-la-pile-a-combustible>.
- ¹⁸ <http://www.bluecar.fr>.
- ¹⁹ <http://www.carttech.fr/news/mazda-i-eloop-condensateur-39765977.html>.
- ²⁰ http://www.automobile-magazine.fr/essais/citroen/premier_essai_citroen_c3_e_hdi_le_stop_start_sans_bruit_ni_vibrations.html.
- ²¹ <http://automobile.challenges.fr/dossiers/20110323.LQA0318/innovations-valeo-la-chasse-au-co2-estouverte.html>.
- ²² www.maxwell.com.
- ²³ <http://www.bombardier.com/>.
- ²⁴ http://www.tarbes-infos.com/IMG/pdf/DP_Alstom_STEEM_010709.pdf.
- ²⁵ **P. Simon, Y. Gogotsi**, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368 (2010) 3457.
- ²⁶ <http://www.autobloggreen.com/tag/hybrid%20bus/>.
- ²⁷ **J.R. Miller, P. Simon**, *Science*, 321 (2008) 651.
- ²⁸ <http://www.ic.gc.ca/eic/site/wei-ieee.nsf/fra/00177.html>
- ²⁹ **J.R. Miller, A.F. Burke**, *The Electrochemical Society Interface*, 17 (2008) 53.
- ³⁰ <http://www.supercondensateur.com/article6/souris-sans-fil-supercondensateur-recharge-instantaneegenius-dx-eco.html>.
- ³¹ <http://www.pcworld.fr/2011/10/31/materiel/carte-graphique/gigabyte-geforce-gtx-560-windforce-2x/520913/>.
- ³² <http://www.industrie.com/it/un-circuit-pour-booster-les-flash-a-led-des-appareils-photo.12638>.
- ³³ **O. Langlois**, *Thèse, Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle* (2006).
- ³⁴ **K. Naoi**, *Fuel Cells*, 10 (2010) 825.
- ³⁵ **B.E. Conway**, *Electrochemical Supercapacitors , Scientific Fundamentals and Technological Applications* (1999).

- ³⁶ H. Helmholtz , *Annalen der Physik und Chemie* , **243** (1879) 337.
- ³⁷ G. Gouy, *Journal de la Physique Théorique et Appliquée*, **9** (1910) 457.
- ³⁸ G. Gouy, *Les Comptes Rendus de l'académie des sciences*, **149** (1910) 654.
- ³⁹ D.L. Chapman, *Philos. Mag.* , **25** (1913) 475.
- ⁴⁰ O. Stern, *Z. Elektrochem.* , **30** (1924) 508.
- ⁴¹ D.C. Grahame, *Journal of Chemical Physics*, **16** (1948) 1117.
- ⁴² D.C. Grahame, *Chemical Reviews*, **41** (1947) 441.
- ⁴³ C. Lokhande, D. Dubal, O.S. Joo, *Current Applied Physics*, **11** (2011) 255.
- ⁴⁴ J.P. Zheng, T.R. Low, *Journal of Electrochemical Society*, **142** (1995) L6.
- ⁴⁵ C.C. Hu, K.H. Chang, M.C. Lin, Y.T. Wu, *Nano Letter*, **6** (2006) 2690.
- ⁴⁶ W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, Y. Takasu, *Angewandte Chemie-International Edition*, **42** (2003) 4092.
- ⁴⁷ H.Y. Lee, J.B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry*, **144** (1999) 220.
- ⁴⁸ K. R. Prasad, N. Miura, *Journal of Power Sources*, **135** (2004) 354.
- ⁴⁹ M. Toupin, T. Brousse, D. Belanger, *Chemistry of Materials*, **16** (2004) 3184.
- ⁵⁰ T. Brousse, P.L Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger, P. Simon, *Journal of Power Sources*, **173** (2007) 633.
- ⁵¹ . J.W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M.B. Sassin, O. Crosnier, *MRS Bulletin*, **36** (2011) 513.
- ⁵² G.A. Snooka, P. Kaob, A.S. Best, *Journal of Power Sources* **196** (2011) 1.
- ⁵³ A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J.P. Ferraris, *Journal of Power Sources*, **47** (1994) 89.
- ⁵⁴ A. Laforgue, P. Simon, J.F. Fauvarque, *Synthetic Metals*, **123** (2001) 311.
- ⁵⁵ M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *Journal of Power Sources*, **97-98** (2001) 812.
- ⁵⁶ K. Naoi, S. Suematsu, A. Manago, *Journal of Electrochemical Society*, **147** (2000) 420.
- ⁵⁷ G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay, D. Bellanger, *Journal Power Source*, **196** (2011) 4117.
- ⁵⁸ D. Pech, D. Guay, T. Brousse, D. Belanger, *Electrochemical Solid State Letter*, **11**(2008) A202.
- ⁵⁹ L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 580.
- ⁶⁰ M. Mastragostino, R. Paraventi, A. Zanelli, *Journal of Electrochemical Society*, **147** (2000) 3167.
- ⁶¹ A. Balducci, W.A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi, *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 2233.
- ⁶² G.G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier, *Electrochemical Society*, **99** (2000) 344.
- ⁶³ V. Augustyn, J. Come, M. Lowe, J. W. Kim, P-L.Taberna, S. H. Tolbert, H. D. Abruña, P.Simon, B. Dunn, *Nature materials*, **12** (2013) 518
- ⁶⁴ N. Böckenfeld, A. Balducci, *Journal of Power Sources*, **235** (2013) 265
- ⁶⁵ K. Naoi, S. Ishimoto, Y. Isobe, S. Aoyagi, *Journal of Power Sources*, **195** (2010) 6250.
- ⁶⁶ P. Simon, A. Burke, *The Electrochemical Society Interface*, **38** (2008).
- ⁶⁷ A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources*, **157** (2006) 11.
- ⁶⁸ E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon*, **39** (2001) 937.
- ⁶⁹ O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz, *Carbon*, **43** (2005) 1303.
- ⁷⁰ H. Shi, *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 1633.
- ⁷¹ D. Qu, H. Shi, *Journal of Power Sources*, **74** (1998) 99.
- ⁷² C. Portet, P.L. Taberna, P. Simon, C. L. Robert, *Electrochimica Acta*, **49** (2004) 905.
- ⁷³ R. Kötz, M. Hahn, R. Gallay, *Journal of Power Sources*, **154** (2006) 550.
- ⁷⁴ M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 5567.

- ⁷⁵ K. Tonurist, A. Janes, T. Thomberg, H. Kurig, E. Lust, *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (2009) A334.
- ⁷⁶ I. Stepniak, A. Ciszewski, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 5130.
- ⁷⁷ S.K. Tripathi, A. Kumar, S.A. Hashmi, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2979.
- ⁷⁸ K. Naoi, P. Simon, *The Electrochemical Society's Interface*, 17 (2008) 34.
- ⁷⁹ P. Simon, Y. Gogotsi, *Carbon Nanotubes*, 46 (2013) 5.
- ⁸⁰ A. Burke, *Journal of Power Sources*, 91 (2000) 37.
- ⁸¹ Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P.F. Fulvio, R.T. Mayes, S. Dai, *Advanced Materials*, 23 (2011) 4828.
- ⁸² Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, *International journal of hydrogen energy*, 34 (2009) 4889.
- ⁸³ M. Noked, A. Soffer, D. Aurbach, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15 (2011) 1563.
- ⁸⁴ C. Portet, G. Yushin, Y. Gogotsi, *Carbon*, 45 (2007) 2511.
- ⁸⁵ L.L. Zhang, R. Zhou, X.S. Zhao, *Journal of Materials Chemistry, The Royal Society of Chemistry*, 20 (2010) 5983.
- ⁸⁶ C. Portet, J. Chmiola, Y. Gogotsi, S. Park, K. Lian, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7675.
- ⁸⁷ G. Lota, K. Fic, E. Frackowiak, *Energy and Environmental Sciences, The Royal Society of Chemistry*, 4 (2011) 1592.
- ⁸⁸ Z. Niu, W. Zhou, J. Chen, G. Feng, H. Li, W. Ma, J. Li, H. Dong, Y. Ren, D. Zhao, S. Xie, *Energy and Environmental Sciences, The Royal Society of Chemistry*, 4 (2011) 1440.
- ⁸⁹ E. Frackowiak, *Physical Chemical Chemistry Physics, The Royal Society of Chemistry*, 9 (2007) 1774.
- ⁹⁰ E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, F. Béguin, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 413.
- ⁹¹ A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Materials*, 6 (2007) 183.
- ⁹² Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.C. Qin, *Carbon*, 49 (2011) 2917.
- ⁹³ A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 14006.
- ⁹⁴ J.R. Miller, R.A. Outlaw, B.C. Holloway, *Science*, 329 (2010) 1637.
- ⁹⁵ Y. Gogotsi, P. Simon, *Science*, 334 (2011) 917.
- ⁹⁶ Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E.A Stach, R.S. Ruoff, *Science*, 332 (2011) 1537.
- ⁸⁹ R. Pekala, J. Farmer, C. Alviso, T. Tran, S. Mayer, J. Miller, B. Dunn, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 74.
- ⁹⁷ V.V.N. Obreja, *Physica E*, 40 (2008) 2596.
- ⁹⁸ L. Wei, M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, *Advanced Energy Materials*, 1 (2011) 356.
- ⁹⁹ V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 810.
- ¹⁰⁰ Y. Gogotsi, R.K. Dash, G. Yushin, T. Yildirim, G. Laudisio, J.E. Fischer, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 16006.
- ¹⁰¹ F. Béguin, E. Frackowiak, *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, CRC Press/Taylor and Francis (2009).
- ¹⁰² J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Advanced Materials*, 18 (2006) 2073.
- ¹⁰³ A. Fuertes, G. Lota, T. Centeno, E. Frackowiak, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2799.
- ¹⁰⁴ J. Ségalini, *Thèse, CIRIMAT*, (2012).
- ¹⁰⁵ P. Bondavalli, D. Pribat, J-P. Schnell, C. Delfaure, L. Gorintin, P. Legagneux, L. Baraton, C. Galindo, *The European Physical Journal Applied Physics*, 60 (2012) 10401.
- ¹⁰⁶ G.P. Rao, C. Lu, F. Su, *Separation and Purification Technology*, 58 (2007) 224.
- ¹⁰⁷ N. Grobert, *Materials Today*, 10 (2007) 28.
- ¹⁰⁸ A. Huczko, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 74 (2002) 617.
- ¹⁰⁹ C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 2730.

- ¹¹⁰ D. Aurbach, M.D. Levi, G. Salitra, N. Levy, E. Pollak, J. Muthu, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) A745.
- ¹¹¹ J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, *Science*, 313 (2006) 1760.
- ¹¹² R. Lin, P.L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, P. Simon, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) A7.
- ¹¹³ R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero, J. Pernak, F. Béguin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 13443.
- ¹¹⁴ R. Pekala, J. Farmer, C. Alviso, T. Tran, S. Mayer, J. Miller, B. Dunn, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 74.
- ¹¹⁵ Y.-R Nian, H. Teng, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) A1008.
- ¹¹⁶ Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4889.
- ¹¹⁷ M-S Wu, Y-A Huang, C-H Yang, J-J Jow, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4153.
- ¹¹⁸ B. Wahdame, D. Candusso, X. Francois, F. Harel, J-M Kauffmann, G. Coquery, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 967.
- ¹¹⁹ R.N. Reddy, R.G. Reddy, *Journal of Power Sources*, 124 (2003) 330.
- ¹²⁰ H. Li, R. Wang, R. Cao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (2008) 32.
- ¹²¹ J.-M Luo, B. Gao, X.-G. Zhang, *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 1119.
- ¹²² Y.L. Ha, S.W. Kim, Y.L. Hee, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (2001) A19.
- ¹²³ T. Brousse, P.L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, T. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger, P. Simon, *Journal of Power Sources*, 173 (2007) 633.
- ¹²⁴ Y.U. Jeong, A. Manthiram, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) A1419.
- ¹²⁵ L. Athouel et al., *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 7270.
- ¹²⁶ T. Brousse et al., *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) A2171.
- ¹²⁷ F.-J. Liu, *Journal of Power Sources*, 182 (2008) 383.
- ¹²⁸ F. Cao, J. Prakash, *Journal of Power Sources*, 92 (2001) 40.
- ¹²⁹ B.-O. Park, C.D. Lokhande, H.S. Park, K.D. Jung, O.S. Joo, *Journal of Power Sources*, 134 (2004) 148.
- ¹³⁰ H. Li, R. Wang, R. Cao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (2008) 32.
- ¹³¹ Q. Li, K.X. Li, J.Y. Gu, H. Fan, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (2008) 1733.
- ¹³² I-H Kim, K-B. Kim, *Journal of Electrochemical Society*, 153 (2006) A383.
- ¹³³ M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li, N. Wu, *Nanoscale*, 5 (2013) 72.
- ¹³⁴ W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4092.
- ¹³⁵ T. Akter, K. Hu, K. Lian, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 4966.
- ¹³⁶ P. Gómez-Romero, M. Chojak, K. Cuentas-Gallegos, J. Asensio, P. J. Kulesza, N. Casañ-Pastor, M. Lira-Cantú, *Electrochemistry Communications*, 5 (2003) 149.
- ¹³⁷ V. Ruiz, J. Suárez-Guevara, P. Gomez-Romero, *Electrochemistry Communications*, 24 (2012) 35.
- ¹³⁸ D. Choi, P. N. Kumta, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006)
- ¹³⁹ S. Dong, X. Chen, X. Zhang, G. Cui, *Coordination Chemistry Reviews*, 257 (2013) 1946.
- ¹⁴⁰ X. Zhou, H. Chen, D. Shu, C. He, J. Nan, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70 (2009) 495.
- ¹⁴¹ D. Choi, G. E. Blomgren, P. N. Kumta, *Advanced Materials*, 18 (2006) 1178.
- ¹⁴² P. Pande, P. G. Rasmussen, L. T. Thompson, *Journal of Power Sources*, 207 (2012) 212.
- ¹⁴³ G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chemical Society reviews*, 41, (2012) 797.
- ¹⁴⁴ S. Bouhtiyia, R. Lucio Porto, B. Laïk, P. Boulet, F. Capon, J. P. Pereira-Ramos, T. Brousse, *Scripta Materialia*, 68 (2013) 659.
- ¹⁴⁵ Y-H. Yue, P. Han, S. Dong, K. Zhang, C. Zhang, C. Shang, G. Cui, *Chinese Science Bulletin*, 57 (2012) 4111.
- ¹⁴⁶ H. Gao, Y.-J. Ting, N. P. Kherani, K. Lian, *Journal of Power Sources*, 222 (2013) 301.
- ¹⁴⁷ X. Zhou, C. Shang, L. Gu, S. Dong, X. Chen, P. Han, L. Li, *ACS applied materials & interfaces*, 3 (2011) 3058.
- ¹⁴⁸ G. Xu, L. Zhang, C. Guo, L. Gu, X. Wang, P. Han, K. Zhang, *Electrochimica Acta*, 85 (2012) 345.

- ¹⁴⁹ E. Eustache, R. Frappier, R. L. Porto, S. Bouhtiyia, J.-F. Pierson, T. Brousse, *Electrochemistry Communications*, 28 (2013) 104.
- ¹⁵⁰ P.X. Han, Y. Yue, X. Wang, W. Ma, S. Dong, K. Zhang, C. Zhang, *Journal of Materials Chemistry*, 22, (2012) 24918.
- ¹⁵¹ C. M. Ghimbeu, E. Raymundo-Piñero, P. Fioux, F. Béguin, C. Vix-Guterl, *Journal of Materials Chemistry*, 21, (2011) 13268.
- ¹⁵² R.L. Porto, R. Frappier, J. B. Ducros, C. Aucher, H. Mosqueda, S. Chenu, B. Chavillon, F. Tessier, F. Cheviré, T. Brousse, *Electrochimica Acta*, 82 (2012) 257.
- ¹⁵³ J.-C. Lassègues, Supercondensateurs, *Techniques de l'Ingénieur* (2001).
- ¹⁵⁴ M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 493.
- ¹⁵⁵ R. Ramya, R. Sivasubramanian, M. V. Sangaranarayanan, *Electrochimica Acta*, 101 (2013) 109.
- ¹⁵⁶ C. Arbizzani, M. Mastragostino, F. Soavi, *Journal of Power Sources*, 100 (2001) 164.
- ¹⁵⁷ M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001) 812.
- ¹⁵⁸ M. Weissmann, O. Crosnier, T. Brousse, D. Bélanger, *Electrochimica Acta*, 82 (2012) 250.
- ¹⁵⁹ E. Lebègue, T. Brousse, O. Crosnier, J. Gaubicher, C. Cougnon, *Electrochemistry Communications*, 25 (2012) 124.
- ¹⁶⁰ M. Mooste, E. Kibena, A. Sarapuu, L. Matisen, K. Tammeveski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 702, (2013) 8.
- ¹⁶¹ G. Pognon, T. Brousse, D. Bélanger, *Carbon*, 49 (2011) 1340.
- ¹⁶² G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila, D. Bélanger, *ACS applied materials & interfaces*, 4 (2012) 3788.
- ¹⁶³ I. Stepniak, A. Ciszewski, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 5130-5137.
- ¹⁶⁴ D. Bélanger, J. Pinson, *Chemical Society reviews*, 40 (2011) 3995.
- ¹⁶⁵ K. Naoi, W. Naoi, S. Aoyagi, J.-I. Miyamoto, T. Kamino, *Accounts of chemical research*, 46 (2012) 1075.
- ¹⁶⁶ P. Wasserscheid, W. Keim, *Angewandte Chemie*, 39 (2000) 3772.
- ¹⁶⁷ C. Portet, P.L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, *Journal of Power Sources*, 139 (2005) 371.
- ¹⁶⁸ J.P. Zheng, T.R. Jow, *Journal of Electrochemical Society*, 144 (1997) 2417.
- ¹⁶⁹ W.G. Pell, B.E. Conway, N. Marincic, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491 (2000) 9.
- ¹⁷⁰ K.S. Ryu, K.M. Kim, N.G. Park, Y.J. Park, S.H. Chang, *Journal of Power Sources*, 103 (2002) 305.
- ¹⁷¹ M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5567.
- ¹⁷² S. Yamazaki, K. Obata, Y. Okuhama, Y. Matsuda, M. Yamagata, and M. Ishikawa, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 1753.
- ¹⁷³ J. Gamby, P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Chesneau, *Journal of Power Sources*, 101 (2001) 109.
- ¹⁷⁴ Emmanuelle Perricone, Thèse, Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces, (2011)
- ¹⁷⁵ T. Welton, *Chemical Reviews*, 99 (1999) 2071.
- ¹⁷⁶ G.H. Min, et al., *Bull. Korean Chem. Soc*, 27 (2006) 847.
- ¹⁷⁷ G.B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, E. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 1300.
- ¹⁷⁸ K.Yuyama, G. Masuda, H. Yoshida, T. Sato, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 1401.
- ¹⁷⁹ A.Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini., *Journal of Power Sources*, 165 (2007) 922.
- ¹⁸⁰ A. Lewandowski, M. Galinski, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65 (2004) 281.
- ¹⁸¹ W.-Y. Tsai, R. Lin, S. Murali, Z. Li, J. K. McDonough, R. S. Ruoff, P.-L. Taberna, C.R. Perez, Y. Gogotsi, F. Favier, P. Simon, *Nano Energy*, 2 (2013) 403.
- ¹⁸² A. Balducci, F. Soavi, M. Mastragostino, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 82 (2006) 627-632.
- ¹⁸³ G.B. Appetecchi, M. Montanino, D. Zane, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 1325.
- ¹⁸⁴ T. Yim, et al., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28 (2007) 1567.

- ¹⁸⁵ G. Moutiers, I. Billard, Les liquides ioniques: des solvants pour l'industrie. *Techniques de l'ingénieur*, (2013).
- ¹⁸⁶ T. Sato, G. Masuda, K. Takagi, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3603.
- ¹⁸⁷ R. Lin, et al., *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 7025.
- ¹⁸⁸ L. Mayrand-Provencher, D. Rochefort, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 1632.
- ¹⁸⁹ M. Brunet, D. Pech, Micro-supercondensateurs : enjeux technologiques et applications, *Techniques de l'ingénieur*, RE210LAB, 2012
- ¹⁹⁰ N. Srivastava, *J. Telecomm.*, 1(2010) 128.
- ¹⁹¹ J.R. Miller, R.A. Outlaw, B.C. Holloway, *Science*, 329 (2010) 1637.
- ¹⁹² D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P-L. Taberna, P. Simon, *Nature Nanotechnology*, 5 (2010) 651.
- ¹⁹³ S. Boisseau, A. Sylvestre, G. Despesse, J.J. Chaillout-Microstructures électrostatiques de récupération d'énergie vibratoire pour les microsystèmes, *Techniques de l'ingénieur*, [RE 160], (2010)
- ¹⁹⁴ S. Roundy, P.K. Wright, J.M. Rabaey, Energy scavenging for wireless sensor networks, with special focus on vibrations. *Springer* (2003).
- ¹⁹⁵ S.P. Beeby, M.J. Tudor, N.M. White, *Meas. Sci. Technol.*, 17 (2006) R 175.
- ¹⁹⁶ H. Durou, *Thèse*, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes, (2010).
- ¹⁹⁷ E.J. Brandon, W.C. West, M.C. Smart, L.D. Whitcanack, G.A. Plett, *J. Power Sourc.*, 170 (2007) 225.
- ¹⁹⁸ R. Lin, P-L. Taberna, S. Fantini, V. Presser, C.R. Perez, F. Malbosc, N.L. Rupesinghe, K.B.K Teo, Y. Gogotsi, P. Simon, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2011) 2396.
- ¹⁹⁹ Y.S. Yoon, W.I. Cho, J.H. Lim, D.J. Choi, *J. Power Sourc.*, 101 (2001) 126.
- ²⁰⁰ J.H. Lim, D.J. Choi, H.K. Kim, W.I. Cho, Y.S. Yoon, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A275.
- ²⁰¹ M.J. Lee, J.S. Kim, S.H. Choi, J.J. Lee, S.H. Kim, S.H. Jee, Y.S. Yoon, *J. Electroceram.*, 17 (2006) 639.
- ²⁰² M. Kaempgen, J. Ma, G. Gruner, G. Wee, S. G. Mhaisalkar, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 2641041.
- ²⁰³ J.H. Sung, S.J. Kim, K.H. Lee, *J. Power Sourc.*, 133 (2004) 312.
- ²⁰⁴ M. Xue, Z. Xie, L. Zhang, X. Ma, X. Wu, Y. Guo, W. Song, Z. Li, T. Cao, *Nanoscale*, 3 (2011) 2703.
- ²⁰⁵ F. Meng, Y. Ding, *Adv. Mater.*, 23 (2011) 4098.
- ²⁰⁶ J. Chmiola, C. Largeot, P-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Science*, 328 (2010) 480.
- ²⁰⁷ W. Olthuis, W. Streekska, P. Bergveld, *Sens. and Actua. B*, 24-5 (1995) 252.
- ²⁰⁸ S. Makino, Y. Yamauchi, W. Sugimoto, *Journal of Power Sources*, 227 (2013) 153.
- ²⁰⁹ S. Li, X. Wang, C. Shen, J. Wang, *NEMS 2012, Kyoto*, (2012) 347.
- ²¹⁰ C.-C. Liu, D.-S. Tsai, W.-H. Chung, K.-W. Li, K.-Y. Lee, Y.-S. Huang, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 5761.
- ²¹¹ S. Li, X. Wang, C. Shen, J. Wang, F. Kang, *Micro & Nano Letters*, 7 (2012) 744.
- ²¹² W. Sun, R. Zheng, X. Chen, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 7120.
- ²¹³ J.-H. Sung, S.-J. Kim, K.-H. Lee, *Journal of Power Sources*, 124 (2003) 343.
- ²¹⁴ C. Shi, I. Zhitomirsky, *Nanoscale research letters*, 5 (2010) 518.
- ²¹⁵ H. Durou, D. Pech, D. Colin, P. Simon, P-L. Taberna, M. Brunet, *Microsystem Technologies*, 18 (2012) 467.
- ²¹⁶ C.C. Ho, D.A. Steingart, J.P. Salminen, W.H. Sin, T.M.K. Rantala, J.W. Evans, P.K. Wright, *Power MEMS*, 219 (2006).
- ²¹⁷ C.C. Ho, D.A. Steingart, J.W. Evans, P.K. Wright, *212th ECS Meeting, Washington DC* (2007).
- ²¹⁸ H.J. In, S. Kumar, Y. Shao-Horn, G. Babastathis, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 0831041.
- ²¹⁹ D. Pech, M. Brunet, P-L. Taberna, P. Simon, N. Fabre, F. Mesnilgrete, V. Conedera, H. Durou, *J. Power Source*, 195 (2010) 1266.
- ²²⁰ T.E. Sutto, M. Ollinger, H. Kim, C.B. Arnold, A. Pique, *Electrochem. Solid State Lett.*, 9 (2006) A69.
- ²²¹ W. Gao, N. Singh, L. Song, Z. Liu, A.L.M Reddy, L. Ci, R. Vajtai, Q. Zhang, B. Wei, P.M. Ajayan, *Nature Nanotech.*, 6 (2011) 496.
- ²²² D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P-L. Taberna, P. Simon, *Nature Nanotech.*, 5 (2010) 651.

- 223 M. Beidaghi, W. Chen, C. Wang, *J. of Power Source*, 196 (2011) 2403.
- 224 J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.-L. Taberna, *Science*, 313 (2006) 1760.
- 225 F. Liu, A. Gutes, I. Laboriante, C. Carraro, R. Maboudian, *Appl. Phys. Lett.*, 99 (2011) 1121041.
- 226 M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata, *Phys. B*, 323 (2002) 296.
- 227 Z.G. Cambaz, G. Yushin, S. Osswald, V. Mochalin, Y. Gogotsi, *Carbon*, 46 (2008) 841.
- 228 K. Marquardt, R. Hahn, M. Blechert, M. Lehmann, M. Topper, M. Wilke, P. Semionyk, M. Von Suchodoletz, H. Reichl, *Microsyst. Technol.*, 16 (2010) 1119.
- 229 R. Salot, S. Martin, S. Oukassi, M. Bedjaoui, J. Ubrig, *Appl. Surf. Sci.*, 256S (2009) S54.
- 230 H. Gao, K. Lian, *J. Power Sourc.*, 196 (2011) 8855.
- 231 N.A. Choudhury, S. Sampath, A.K. Shukla, *Energy Environ. Sci.*, 2 (2009) 55.
- 232 J. Torop, V. Palmre, M. Arulepp, T. Sugino, K. Asaka, A. Aabloo, *Carbon*, 49 (2011) 3113.
- 233 L.L. Guo, *Adv. Mater.*, 10 (2007) 495.
- 234 Zhang, X. Gregory, *Electrochemistry of silicon and its oxide*, KLUWER ACA. (2001).
- 235 A. W. Bott, *Current separations*, 3 (1998) 87.
- 236 P. Gomes, D. Vanmaekelbergh, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 967.
- 237 R. Morrison, *Electrochemistry of Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press, New York, (1981).
- 238 J. N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 963.
- 239 G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, *J. Phys. D*, 31 (1998) 1927.
- 240 J.N. Chazalviel, □T. Truong, *JACS*, 103, (1981) 7447.
- 241 S. Rowlands, R. Latham, *Ionics*, 5, (1999) 144.
- 242 S. Desplobain, G. Gautier, J. Semai, L. Ventura, M. Roy, *Physica Status Solidi (C)*, 4 (2007) 2180.
- 243 J.-F. Wang, K.-X. Wang, F.-H. Du, X.-X. Guo, Y.-M. Jiang, J.-S. Chen, *Chemical communications*, 49 (2013) 5007.
- 244 V. Lehmann, S. Rönnebeck, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 2968.
- 245 J. W. Choi, J. McDonough, S. Jeong, J. S. Yoo, C. K. Chan, Y. Cui, *Nano letters*, 10 (2010) 1409.
- 246 F. Lu, M. Qiu, X. Qi, L. Yang, J. Yin, G. Hao, X. Feng, J. Li, J. Zhong, *Applied Physics A*, 104 (2011) 545.
- 247 B. Tao, J. Zhang, F. Miao, S. Hui, L. Wan, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 5258.
- 248 J. P. Alper, M. Vincent, C. Carraro, R. Maboudian, *Applied Physics Letters*, 100 (2012) 163901.
- 249 M. B. J. Wijesundara, G. Valente, W. R. Ashurst, R. T. Howe, A. P. Pisano, C. Carraro, R. Maboudian, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) C210.
- 250 J. P. Alper, M. S. Kim, M. Vincent, B. Hsia, V. Radmilovic, C. Carraro, R. Maboudian, *Journal of Power Sources*, 230 (2013) 298.
- 251 M. Vincent, M. S. Kim, C. Carraro, R. Maboudian, *Biomolecular Engineering* (2012) 39.
- 252 L. Gu, Y. Wang, Y. Fang, R. Lu, J. Sha, *Journal of Power Sources*, 243 (2013) 648.
- 253 J. P. Alper, A. Gutes, C. Carraro, R. Maboudian, *Nanoscale*, 5 (2013) 4114.
- 254 F. Liu, C. Carraro, A.P. Pisano, R. Maboudian, *J. Micromech. Microeng.*, 20 (2010) 035011.

Chapitre II

Croissance de nanostructures de silicium par "Chemical Vapor Deposition"

I) Les nanofils de silicium: généralités

A) Caractéristiques du silicium

- 1) Fiche d'identité
- 2) Propriétés structurales
- 3) Propriétés électroniques du silicium

B) Les nanofils de silicium

- 1) Techniques de fabrication
- 2) Applications envisagées

II) Croissance de nanofilss de silicium par Chemical Vapor Deposition: Etat de l'art

A) Généralités

- 1) Choix du catalyseur d'or
- 2) Mécanisme Vapeur-Liquide-Solide

B) Rôle de HCl

- 1) Constatation de problèmes lors de la croissance sans HCl
- 2) Améliorations observées lors de l'ajout de HCl pendant la croissance
- 3) Explications de ces améliorations

C) Influence du type de substrat

D) Influence du type de catalyseur

E) Contrôle des différents paramètres

- 1) Effet de la température et des pressions
- 2) Dépendance en diamètres
- 3) Dopage in-situ des nanofils

III) Croissance de nanofils de silicium par Chemical Vapor Deposition: Expériences

A) Préparation des échantillons

- 1) Découpe et lavage des substrats
- 2) Dépôt du catalyseur d'or

B) Le four de croissance CVD

- 1) Types de four CVD existants
- 2) Le four CVD du SiNaPs

C) Croissance de nanofils à partir de colloïdes

- 1) Croissance des nanofils fortement dopés avec différents diamètres et longueur
- 2) Croissances des nanofils avec différents dopage
- 3) Croissance des nanofils de faibles diamètres

D) Croissance de nanofils fortement dopés à partir d'or évaporé

IV) Croissance des nano-arbres de silicium par CVD via catalyse d'Or

A) Etat de l'art

- 1) Méthodes possibles
- 2) Méthode 1: Croissance via deux étapes CVD
- 3) Méthode 2: Croissance en une seule étape CVD

B) Etude de la croissance de nano-arbres en deux croissances

- 1) Croissances réalisées
- 2) Focus sur l'électrodéposition d'or sur les nanofils de silicium
- 3) Morphologie des nanostructures obtenues

C) Etude de la croissance des nano-arbres en une étape de croissance CVD

- 1) Influence des paramètres de croissance sur la morphologie de nano-arbres
- 2) Vers la croissance de nano-arbres longs avec plusieurs générations de branches

I) Les nanofils de silicium: généralités

Le silicium est un des éléments chimiques ayant le plus contribué à la révolution technologique du XX^{ème} siècle, avec l'avènement de l'électronique et de l'informatique. Grâce à son abondance naturelle et sa stabilité sous différentes formes (cristallin, amorphe, oxydé...), le silicium est le matériau de choix dans la fabrication des circuits de micro-électroniques. Celui utilisé en électronique doit être très pur (taux de dopage résiduel inférieur à 10^{15} atomes par cm^2) et le plus souvent monocristallin. De nos jours, les caractéristiques des substrats de silicium (épaisseur, polissage, rugosité, orientation cristalline, dopage, épaisseur d'oxyde . . .) sont très bien maîtrisées.

A) Caractéristiques du silicium

Le silicium cristallin a été isolé en 1854 par Henri-Etienne Sainte-Claire Deville.

Le silicium cristallin (massif) est synthétisé à partir de la silice suivant un procédé en trois étapes, développé à partir de 1895 : Réduction de la silice en silicium par carbo-réduction à chaud, Purification pour enlever les impuretés (métaux, carbone,...) et Recristallisation pour obtenir du silicium monocristallin

1) Fiche d'identité

L'atome de silicium est l'un des atomes le plus abondant sur Terre. Il est présent dans la croûte terrestre (plus de 24% de silicium¹) dans divers minerais sous forme de silicates ou à l'état oxydé (silice, SiO_2). L'atome de silicium est situé en dessous du carbone dans la classification périodique. Comme lui, il pourra former 4 liaisons covalentes. Le silicium au degré d'oxydation 0 n'existe pas à l'état naturel.

En contact avec l'air ou l'eau, la surface du silicium se recouvre d'une fine couche (2nm) d'oxyde natif. La silice (SiO_2) présente de bonnes caractéristiques d'isolant électrique et constitue une barrière de diffusion très efficace. Les grandeurs² physico-chimiques principales du silicium sont répertoriées en annexe 2.

2) Propriétés structurales

Le silicium peut être amorphe ou cristallin. Il cristallise sous plusieurs formes, le plus souvent dans une symétrie de type 'cubique face centrée', notée $\text{Fd}3\text{m}$ ("cubique diamant").

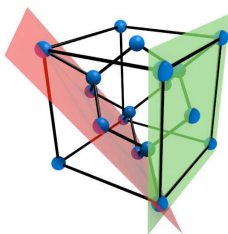


Figure II- 1:Représentation des plans (111) en rouge et (100) en vert d'une maille cristalline de type diamant

¹ La maîtrise de sa fabrication à partir de la silice n'a été obtenue qu'en 1895 par Henri Moissan. Ce procédé a été complété par des étapes de purification et de recristallisation au milieu du XX^{ème} siècle (Procédé 'Czochralski' vers 1918ⁱ) et appliqué à la production du silicium et au germanium dans les années 1950 par le laboratoire Bellⁱ.

Le paramètre de la maille est de $5.431 \text{ \AA}^{3.4}$ dans les conditions standards de température et de pression. La densité atomique du silicium cubique est de $4,994.10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$ et sa masse volumique de 2.39 g.cm^{-3} . La coordinance quatre du silicium apparaît clairement dans la structure de la maille cristalline.

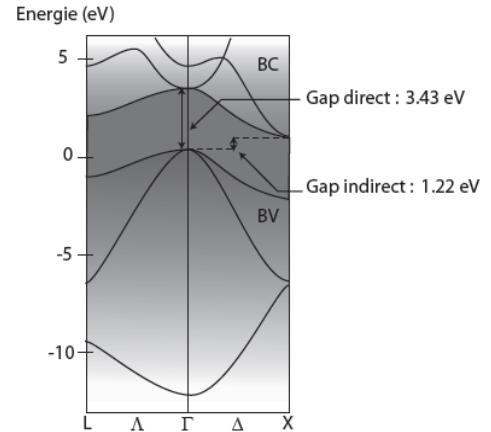
Les substrats de silicium peuvent être découpés suivant différents plan cristallins, majoritairement les plans (111) et (100)-(Figure II- 1).

3) Propriétés électroniques du silicium

La théorie du diagramme de bandes d'énergie d'un matériau a été présentée au chapitre I.

Le silicium cristallin est un matériau semi-conducteur à gap indirect : le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande valence (BV) ne sont pas alignés par rapport au vecteur d'onde (Figure II- 2). Le passage d'un électron d'une bande à l'autre nécessite donc l'émission d'un phonon. Le gap indirect du silicium est de 1.22 eV et le gap direct de 3.43 eV ⁵. A température ambiante, le silicium pur présente une très mauvaise conductivité électrique ($2,52.10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$).

Figure II- 2: Diagramme de bandes du silicium, adapté de [5]



L'introduction d'impuretés dans le cristal du silicium (dopage du silicium) permet de moduler sa structure électronique et sa conductivité électrique.

Le dopage est dit de type p quand les éléments insérés possèdent un électron de moins que le silicium et donc introduisent des trous dans la bande de valence. Les éléments utilisés sont ceux de la colonne précédant celle du silicium dans la classification périodique, principalement le bore (et plus rarement l'aluminium).

Le dopage est dit de type n quand les éléments insérés possèdent un électron de plus que le silicium et donc introduisent des électrons dans la bande de conduction. Les éléments utilisés sont ceux de la colonne succédant celle du silicium dans la classification périodique, principalement le phosphore et l'arsenic.

Le niveau de Fermi des semi-conducteurs est modulé par leur dopage. Il est déplacé vers la bande de conduction dans le cas d'un dopage n et vers la bande de valence dans le cas d'un dopage p. Sa position dans le diagramme de bande du silicium peut être calculée grâce aux formules I-8ⁱⁱ.

Lorsque le taux de dopage est assez important pour déplacer le niveau de Fermi très proche ou dans la bande de valence ou de conduction (N_a ou $N_d \geq 10^{18}$), le semi-conducteur est dit dégénéré et son comportement sera semblable à celui des métaux. En effet, le niveau de Fermi est si proche de la bande de conduction ou de valence que les électrons peuvent facilement y être transférer.

Les états de surface (défauts cristallin, molécules adsorbées,...) entraînent la création de niveaux d'énergie dans le gap et donc modifie les propriétés électroniques du silicium.

ⁱⁱ Dans le cas du silicium : $N_c = 2,7.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $N_v = 1,1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $E_g = E_c - E_v = 1,12$.

B) Les nanofils de silicium

1) Techniques de fabrication

Les nanofils de silicium peuvent être obtenus via deux approches^{6,7}:

- L'approche "Top-down": Les nanofils sont obtenus par gravure (chimique ou plasma d'un substrat de silicium). Les zones de matière à éliminer sont préalablement définies par lithographie ou dépôt localisé de catalyseur.
- L'approche "Bottom-Up": Les nanofils sont poussés sur le substrat. Leurs positions sont localisées par la position des catalyseurs de croissance (Chapitre II-II) C'est cette approche qui est utilisée pour la croissance des nanostructures utilisées lors de cette thèse.

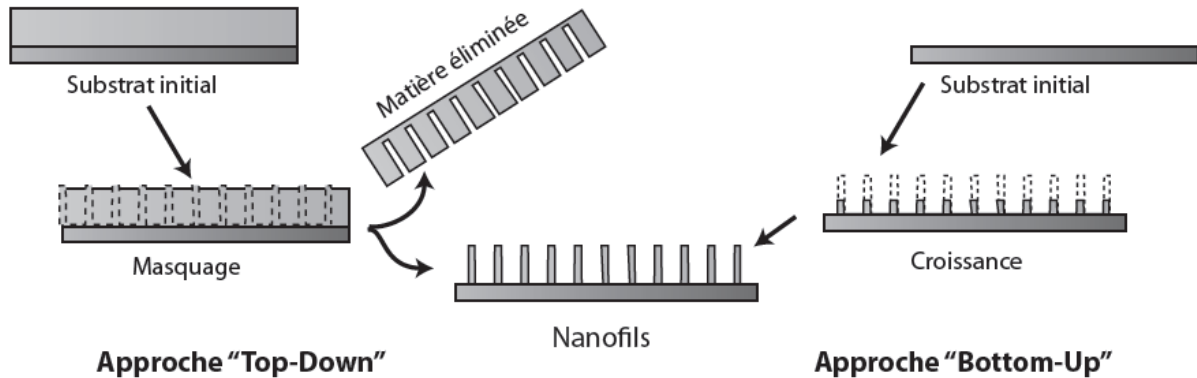


Figure II- 3: Approches "Top-Down" et "Bottom-Up" pour la synthèse des nanofils⁷².

Chaque présente des avantages et inconvénients.

L'approche "Top-down" permet un positionnement précis de chaque nanofil mais avec une faible résolution pour les nanofils de petits diamètres et grandes longueurs.

L'approche "Bottom-up" permet d'obtenir plus facilement des nanofils de petits diamètres ou très longs mais avec un contrôle peu précis de leur position.

Complémentaires l'une par rapport à l'autre, elles sont de plus en plus souvent associées pour améliorer les nanofils obtenus.

a) Approche top-down

Usuellement, les nanofils de silicium sont obtenus par gravure anodique du substrat de silicium dopé ou non dans un bain d'HF dans une solution aqueuse ou organique ou par gravure chimique dans une solution de HNO₃/HF.

La gravure chimique d'un substrat de silicium assistée par un métal (AgNO₃, KAuCl₄ ou K₂PtCl₆) permet d'obtenir des nanofils de manière répétable^{8, 9}. Le substrat est plongé dans une solution d'HF et H₂O₂ soit contenant directement le métal, soit après déposition préalable du métal sur le substrat (via un bain d'AgNO₃ et HF à 50°C)¹⁰ (Figure II- 4).

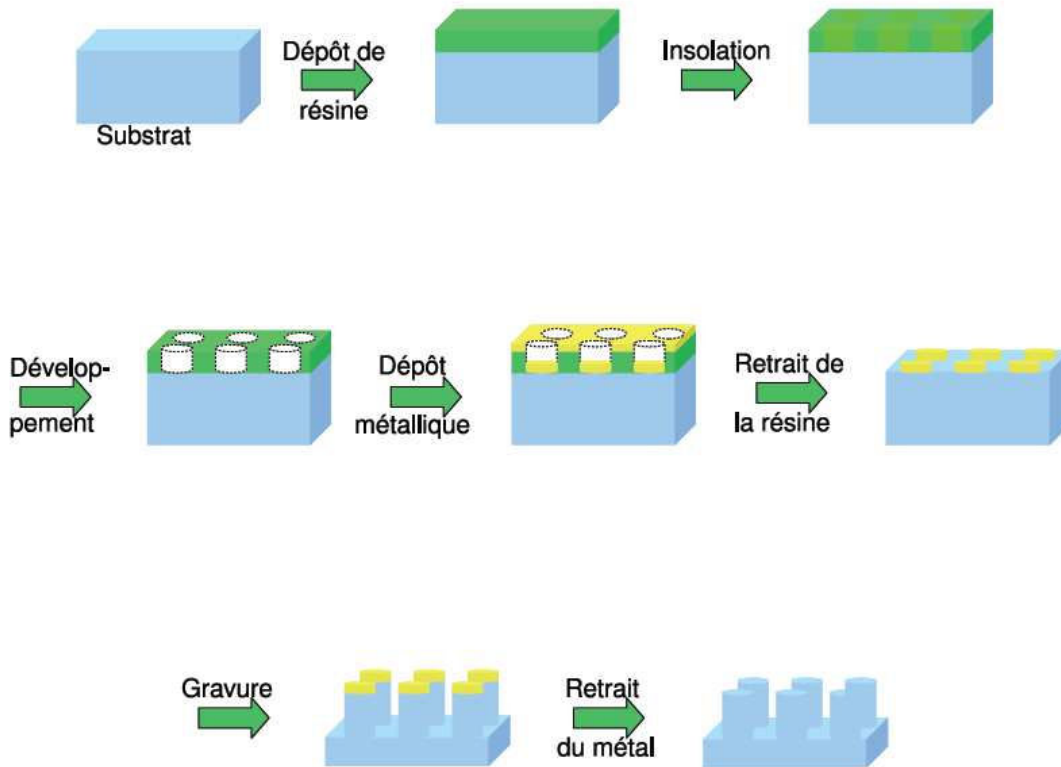


Figure II- 4: Schéma de principe de la réalisation de nanofils verticaux réalisés par l'approche top-down. Ils sont gravés dans le substrat grâce à un masque métallique⁷⁸.

b) Approche bottom-up

Avec cette approche, la croissance de nanofils peut être réalisée de manières variées et très différentes. La revue de Schmidt et al¹¹ présente un inventaire exhaustif des méthodes de croissance recensées à ce jour : CVD à haute température, CVD à basse température, CVD assistée par plasma, croissance en solution, en fluide supercritique, par Epitaxie par Jet Moléculaire, par Ablation Laser et croissance assistée par oxyde. Pendant cette thèse, les nanostructures ont été réalisées avec la CVD haute température.

2) Applications des nanofils de silicium à l'étude

a) Pour la micro-électronique¹²

i) Transistors à effet de champs

Le design et la fabrication d'un transistor est la première étape vers la réalisation technique d'un élément logique à base de nanofils. En 2006, Goldberger et al¹³ et Schmidt et al.¹⁴ montrent indépendamment les premières intégrations de nanofils de silicium pour l'application des 'transistors à effet de champs' dans la géométrie verticale. Cette géométrie est plus propice à l'utilisation des nanofils que la géométrie plane ('back gate'^{15,16}), car elle permet l'utilisation de grilles 'enrobantes' qui minimisent les effets des perturbations. L'utilisation de nanofils permet aussi la réduction du canal de conduction au simple volume du nanofil. De tels transistors à effet de champs sont aussi en développement au CEA^{17,18} (Figure II- 5).

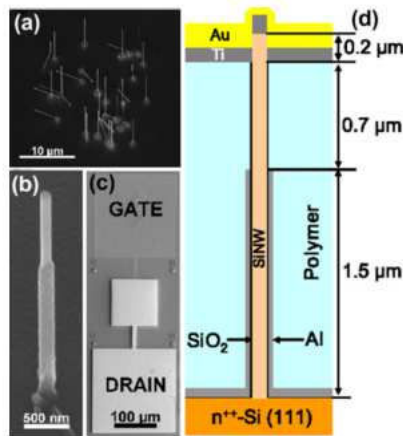


Figure II- 5: Illustration du procédé de réalisation de transistor avec des nanofils de silicium verticaux. (a) Nanofils de silicium localisés sur un carré de 20µm*20µm. (b) Nanofil de silicium oxydé ($\varnothing=115$ nm) avec une coquille d'oxyde thermique de 10 nm et une "gate" d'aluminium épaisse de 70nm et longue de 1,5 µm. (c) Vue de dessus du dispositif final avec les contacts sur la "gate" et le drain après l'ouverture de la "gate" sous plasma oxygène. (d) Schéma du transistor enrobé par la "gate" présentant une grande région non-recouverte de 700nm au niveau du contact supérieur¹⁷.

ii) Interconnexions

Les nanofils peuvent aussi être utilisés pour l'interconnexion d'électrodes. Leur croissance, réalisée directement sur les flancs des électrodes a été utilisée par différents groupes^{19,20}. La Figure II- 6 montre le résultat obtenu. Une augmentation de l'effet piézo-résistif dans les nanofils de silicium par rapport au matériau massif a été mise en évidence grâce à ce type de nanostructures²⁰.

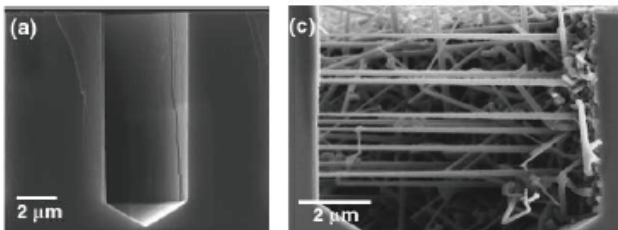


Figure II- 6: Images MEB en section transversale de (a) tranchée de 4 µm de large, anisotropiquement gravée dans un substrat de Si (100), (c) nanofils épitaxiaux catalysé par l'or, cru latéralement dans une tranchée de 8 µm de large connectant le flan opposé¹⁹.

iii) Vers l'électronique à un électron

Zhong et al. ont réalisé par VLS des nanofils de silicium de 3 nm de diamètre, sur lesquels, des mesures électriques à basse température et pour des longueurs de 50 à 400 nm, ont montré l'existence de blocage de Coulomb²¹. En 2005, Yang et al. ont également réalisé des transistors à un électron à partir de nanofils de 17 nm de diamètre²². Lors de la croissance, un changement du dopage a été utilisé pour former une boîte quantique au sein du nanofil. Une telle structure montre également des caractéristiques de blocage de Coulomb.

iv) Mémoire non volatile²³

De premiers essais prometteurs ont été réalisés pour élaborer des mémoires non volatiles à base de nanofils de silicium. Ces dispositifs pourraient être utilisés dans des clés USB.

b) Pour la détection

i) Capteurs moléculaires

Des capteurs moléculaires à base de nanofils peuvent être élaborés en fonctionnalisant leur surface avec des molécules interagissant spécifiquement avec les molécules qu'on souhaite détecter dans le milieu^{24,25}. La fonctionnalisation est réalisée par greffage chimique. La plupart de ces

capteurs fonctionnent comme des transistors à effet de champs²⁶. L'action de la grille est remplacée par celle de l'environnement extérieur (molécules de gaz, protéines, espèces chimiques chargées. . .) qui modifie la surface du fil (présence de charge, changement de la constante diélectrique. . .). La sensibilité de la fonction d'onde électronique à l'environnement extérieur (faible dimension latérale), couplée à la grande surface latérale des nanofils, permet à des variations minimes de l'environnement de changer significativement la conduction électrique des fils. L'environnement électrostatique changeant au gré de la présence ou de l'absence de ces molécules, la conduction du canal varie également, si bien qu'une mesure de conductance permet de mettre en évidence la présence ou l'absence de molécules données dans le milieu et de remonter à la concentration de ces dernières. Suivant leur fonctionnalisation, les capteurs peuvent détecter différents types de molécules comme les protéines, les ions Ca^{2+} , le pH.

ii) Capteurs optiques

La surface latérale est souvent le siège de nombreux défauts. Des techniques de passivation²⁷ (oxydation de la surface latérale des fils) sont le plus souvent nécessaires pour obtenir des densités de défauts électroniques acceptables. Zhang et al²⁸ abordent le problème dans le sens inverse et exploitent cette densité de défauts très importante pour transformer les nanofils en capteurs infrarouges performants (Figure II- 7). Ces capteurs, fonctionnant à température ambiante sur un spectre large, exploitent directement l'ionisation des défauts de surface pour changer la conduction des fils ('phototransistors').

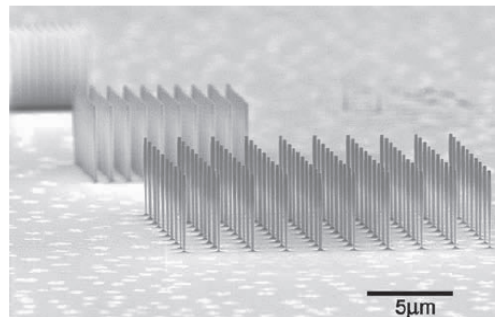


Figure II- 7: Nanofils de silicium approché "Top-down" (gravure), pour la réalisation de capteurs infrarouges²⁸

c) Pour la photocatalyse

La sensibilité des nanofils de silicium à l'éclairement peut être exploitée pour fabriquer des photo-catalyseurs robustes et efficaces sur une large gamme de longueurs d'onde. Qu et al²⁹ réalisent ainsi la synthèse de photo-catalyseurs à base de nanofils de silicium terminés par des métaux différents (Figure II- 8).



Figure II- 8: Utilisation des nanofils de silicium pour la réalisation de photo-catalyseurs à spectre large²⁹.

d) Pour la récupération de l'énergie^{33,34,35}

i) Cellules photovoltaïques

Le silicium est le principal matériau utilisé dans les panneaux photovoltaïques actuels³⁰. L'élaboration de cellules solaires avec des nanofils de silicium est étudiée pour augmenter leur rendement^{31, 32, 33, 34, 35}. Le terme de "nanofil" est quelque fois abusif au vu des dimensions latérales des dispositifs³⁶. Le plus souvent, une jonction p-n (ou p-i-n) est réalisée dans la dimension latérale des nanofils³⁷. Cette géométrie maximise la collection des porteurs et minimise les longueurs de diffusion³⁸. Si le diamètre des fils est suffisamment faible ($d < 10$ nm), le confinement quantique tend à faire augmenter le gap du silicium. Cet effet peut être exploité pour réalisation de cellules photovoltaïques "tandem", comprenant deux étages de collection : un premier étage de collection à base de silicium standard et un étage de collection supplémentaire à base de nanofils de silicium. La présence de ces deux étages de collection permet de maximiser l'intervalle spectral utilisable pour la génération du photo-courant. Les propriétés photovoltaïques de diodes à nanofil de Si coaxial unique p-i-n³¹ ont été caractérisées pour une puissance incidente de 100 mW.cm^{-2} et un spectre solaire correspondant à un soleil sous AM1.5ⁱⁱⁱ. Les caractéristiques $I(V)$ montrent une tension en circuit ouvert V_{oc} de 0,260 V, un courant en court-circuit I_{sc} de 0,503 nA, et un facteur de remplissage (ou de forme) de 55 %. La puissance maximale fournie pour un dispositif à nanofil unique sous 1 soleil est de $\approx 72 \text{ pW}$. De tels dispositifs pourraient servir de nano-générateur pour des systèmes embarqués. L'élaboration de telles cellules solaires est aussi développée au laboratoire SiNaPs dans le cadre de la thèse de L. Dupré³⁹.

ii) Thermoélectricité

Les nanofils de silicium peuvent aussi être intégrés dans des dispositifs thermoélectriques^{40,41}.

Cette application, suggérée en 2008 par Hochbaum et al⁴² se base sur l'idée du découplage entre les phonons et les électrons dans la géométrie particulière des nanofils.

En effet, un bon matériau thermoélectrique doit être un mauvais conducteur de phonon (échange de chaleur par vibration du réseau) et un bon conducteur électrique. De cette manière la thermalisation est réalisée principalement par un déplacement d'électrons et la génération d'un courant électrique. Dans les matériaux classiques, les variations des phonons et des électrons sont liées, ce qui limite l'application du principe précédent au meilleur compromis entre mauvaise conduction des phonons et bonne conduction des électrons. Pour les nanofils, les variations sont découplées et certains paramètres, comme la rugosité de surface, sont ressentis différemment par les phonons ou les électrons.

iii) Nano-électromécaniques

Des démonstrateurs de dispositifs nano-électromécaniques (NEMs) à base de NFs ont été mis au point, notamment par le groupe de Peidong Yang à Berkeley^{43,44}. Ces structures à NFs Si

ⁱⁱⁱ Le spectre solaire après avoir voyagé au travers de l'atmosphère jusqu'au niveau de la mer, avec un soleil en surplomb direct, est référencé en tant que "AM 1" (air mass one). Pour les positions géographiques aux latitudes moyennes (Europe, 'Etats-Unis, Japon), un nombre de masse atmosphérique de 1.5 est plus ordinaire. La notation "AM 1.5" désigne donc le spectre solaire au niveau du sol pour un angle de soleil au zénith de 48 °. C'est un standard pour la caractérisation des cellules/panneaux solaires.

suspendus ont été utilisées par X.L. Feng et al⁴³ pour réaliser des résonateurs nanomécaniques à très haute fréquence avec un facteur de qualité pouvant aller jusque $Q \approx 13000$, pour des gammes de fonctionnement compris entre 80 et 200 MHz. Ces dispositifs sont efficaces pour des mesures de masse, avec des sensibilités de 10 zeptogrammes (10^{-21} g).

e) Pour le stockage de l'énergie

i) Anodes de batteries Li-ion^{45,46,47,48,49,34}

Le silicium est un matériau très prometteur pour la fabrication de l'anode (électrode négative) des batteries Li-ion. Sa capacité de charge théorique est d'environ 4200 mAh.g^{-1} (soit environ dix fois plus que le graphite- 372 mAh.g^{-1}). Celle-ci correspond à un alliage $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ soit 4.4 atomes de lithium pour un atome de silicium. L'insertion du lithium entraîne une augmentation de volume (environ 400 fois). Les contraintes exercées par ces changements de volume lors de l'insertion et désinsertion du lithium entraînent le craquellement du film de silicium et donc une perte de contact avec le collecteur. La capacité de l'électrode chute donc après quelques cycles seulement. Ces changements de volumes sont mieux amortis lorsque le silicium est nanostructuré. Ces nanostructures peuvent être des nanofils^{50,51,52}, des nanofils poreux^{53,54,55}, Nanotubes de Si sellés⁵⁶ ou non^{57,55}, Nanofils de Si avec un cœur cristallin et surface amorphe⁵⁸, Nanofils de Si associés avec un autre composé- SnO_2 ⁵⁹, C... (Figure II- 9). La présence d'une grande surface latérale permet une relaxation efficace de la contrainte et permet aux nanofils de mieux accommoder les contraintes mécaniques des cycles d'incorporation et d'extraction du lithium.

Reportée pour la première fois en 2008 par Cui et al.⁵¹, ce sujet ne cesse d'attirer des adeptes et les publications affluent dans les journaux. Récemment, Cui et al, ont réussi à obtenir une stabilité encore meilleure en recouvrant les nanostructures avec du PEDOT⁶⁰ (Figure II- 10).

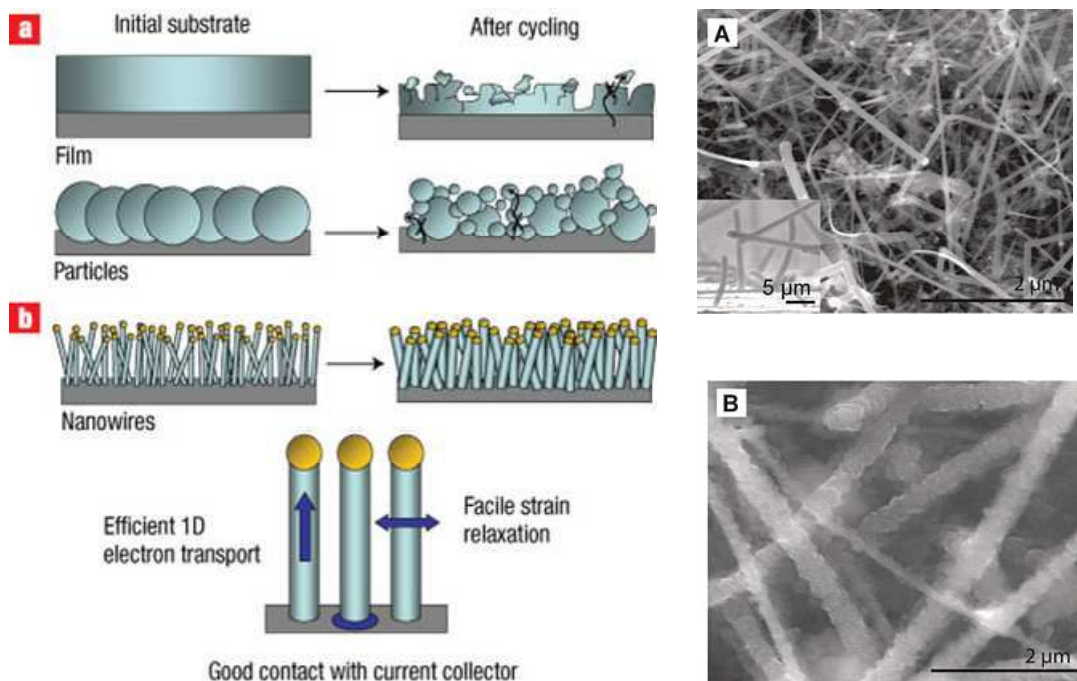


Figure II- 9: (a-b) Schéma expliquant l'amélioration de la tenue au cyclage en mode batterie Li-ion du silicium grâce à sa nanostructuration sous forme de nanofils⁵¹. (A) Image MEB de nanofils de silicium avant cyclage en présence de Lithium. (B) Image MEB de nanofils de silicium après cyclage en présence de Lithium

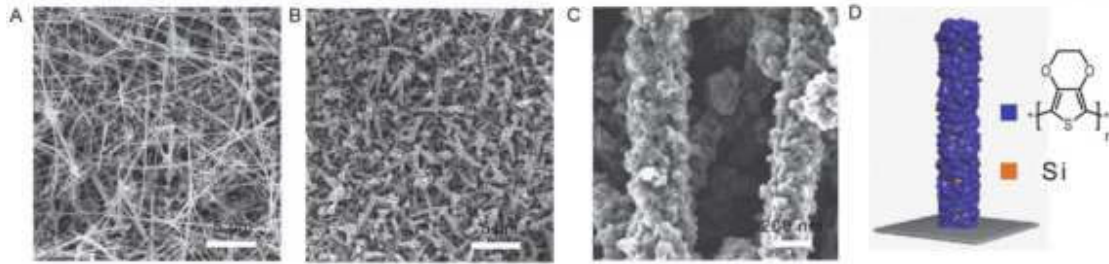


Figure II- 10: Images MEB vue du dessus de (A) nanofils de silicium seuls et (B) de nanofils de silicium recouverts de PEDOT (barre d'échelle=5 μ m). (C) Image MEB zoomant sur les nanofils recouverts de PEDOT. (D) Schéma des nanofils de silicium (marron) recouverts de PEDOT (Bleu) avec l'indication de la structure moléculaire du PEDOT⁶⁰.

ii) Condensateur diélectrique

L'oxyde de silicium est utilisé dans la réalisation de condensateurs diélectriques. La quantité de charge (capacité) stockée dans un tel dispositif est proportionnelle à la surface développée aux électrodes. Elle peut donc être augmentée via la nanostructuration des électrodes. Un condensateur diélectrique à base de nanofils de silicium a été réalisé par T. Baron et al⁶¹. Ils ont pu atteindre une capacité de 18 μ F.cm⁻² (Figure II- 11).

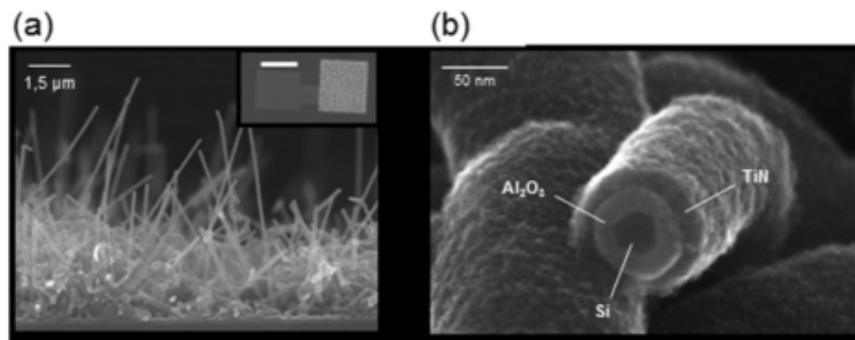


Figure II- 11: Images MEB de dispositifs à nanofils. (a) Image MEB à 90° de nanofils après leur croissance sur du TiN et (en encart) vue de dessus du dispositif complet avec les pad de connexion sur la gauche (barre d'échelle=75 μ m). (b) Image MEB en coupe d'un nanofil après les dépôts d'alumine et de TiN⁶¹.

iii) Micro-supercondensateurs

Depuis les années 2000, les micro-supercondensateurs font l'objet de nombreuses études (voir chapitre I). Principalement élaborés avec des électrodes en carbone ou oxyde, il reste difficilement intégrables directement dans les circuits de micro-électroniques. Quelques études dans la littérature reportent l'utilisation d'électrodes à base de silicium dans des supercondensateurs. Elles ont été détaillées au chapitre I.

II) Croissance de nanofils de silicium par Chemical Vapor Deposition (CVD): Etat de l'art

Ce paragraphe présente les mécanismes mis en œuvre lors de la croissance de nanostructures de silicium par dépôt chimique en phase vapeur via une catalyse d'or (CVD, pour l'anglais Chemical Vapor Deposition). La CVD consiste à élaborer, sur un substrat, une couche mince ou des nanostructures à partir de réactions chimiques de précurseurs gazeux activées thermiquement.

Même si quelques croissances non catalysées sont mentionnées dans la littérature⁶², la majorité sont réalisées via une catalyse et le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Ce dernier a été décrit en premier par Wagner et Ellis⁶³ au milieu des années 1960 et appliqué à la synthèse de nanofils par CVD par Morales et Lieber⁶⁴ dans les années 1990.

A) Généralités

1) Choix du catalyseur d'or¹¹

Lors d'une croissance CVD de nanofils, le 'catalyseur' joue plusieurs rôles: il permet à la fois de concentrer localement l'apport de silane, d'accélérer sa réaction de dégradation (catalyseur chimique) et de favoriser une direction pour le dépôt de silicium (définition de la direction du fil). En effet, la forme et la nature de l'interface de croissance sont contrôlées par le type de catalyseur et le matériau déposé. Pour les matériaux cristallins, il s'agit souvent d'une interface plane, orientée selon une direction cristallographique précise. La croissance ne se fait que dans une seule direction et le matériau déposé prend la forme d'une colonne solide, appelée "fil".

Plusieurs catalyseurs métalliques peuvent être utilisés pour la croissance de nanofils de silicium par CVD¹¹ (Au, Cu, Al, Pd,...). Les plus utilisés sont l'or et le cuivre. Pendant ma thèse, la majorité des croissances ont été réalisées via une catalyse d'or^{iv}. En effet, son utilisation a de nombreux avantages: sa disponibilité, sa non toxicité, sa stabilité chimique (notamment en présence d'eau et d'oxygène), son point eutectique se situe à une température relativement basse avec une forte solubilité du silicium, possède une faible pression de vapeur saturante à haute température et une tension de surface suffisante pour permettre la croissance des nanofils. Toutefois, l'or est connu pour être une impureté dans les nanofils est considéré comme incompatible avec les standards de production de l'industrie micro-électronique. Le catalyseur d'or utilisé peut être sous forme de colloïdes ou d'un film mince. Ce dernier formera des gouttelettes lors du chauffage dans le four CVD qui catalyseront la croissance des nanofils. Le dépôt de ces catalyseurs est expliqué au Chapitre II-III-A. L'influence du choix du catalyseur sur la morphologie des nanofils est présentée au Chapitre II-II-D.

Les paragraphes ci-dessous décriront la croissance CVD via catalyse d'or.

^{iv} Lors de ma thèse, quelques tests de croissance à base de catalyseur en cuivre ont été réalisés et sont décrits en annexe avec les caractérisations électrochimiques des électrodes correspondantes.

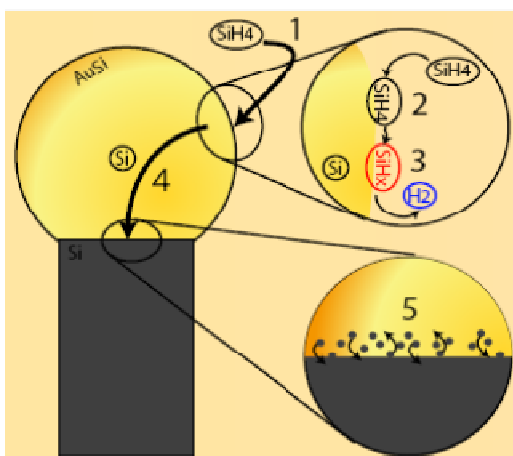
2) Mécanisme Vapeur-Liquide-Solide ^{63, 64}

La croissance de nanostructures par CVD catalysée par de l'or est réalisée via le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS).

Le mécanisme Vapeur-Liquide-Solide (VLS) est le mode de croissance le plus utilisé pour la croissance des nanofils de silicium par CVD en particulier dans le cas d'une catalyse par l'or (Figure II- 12).



Figure II- 12: Schéma des différentes étapes se produisant dans le mécanisme VLS: (1) Dépôt du catalyseur d'or par évaporation, (2) Démouillage du film mince d'or sur le substrat de silicium, (3) Injection des gaz de croissance, formation de l'alliage liquide Au-Si, sursaturation du silicium dans le catalyseur d'or et (4) précipitation de silicium solide pour former les nanofils.



Alliage Catalyseur d'or/silane (SiH_4)

- 1-Transport
- 2-Absorption
- 3-Décomposition
- 4-Diffusion
- 5-Précipitation

Figure II- 13: Schéma détaillant les étapes de la formation de l'alliage Au-Si

Dans un premier temps, le catalyseur est chauffé puis les gaz de croissance (silane, HCl , H_2 , gaz dopants) sont injectés dans le four. Un alliage Au-Si liquide se forme suivant un procédé en plusieurs étapes (Figure II-13) : Le silane s'adsorbe à la surface de l'or, se décompose suivant la réaction $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + \text{H}_2$ puis il diffuse dans l'or tout en formant l'alliage Au-Si liquide. La réaction chimique et les processus associés se passent à la surface du catalyseur. La vitesse des réactions détermine donc le flux maximum de matière pouvant entrer dans le catalyseur. Elle peut donc constituer l'étape cinétiquement déterminante^{65, 66}. Quand l'alliage est en sursaturation de silicium, ce dernier précipite en une phase de silicium pur solide pour former les nanofils de silicium. Le flux de silicium étant maintenu constant lors de la croissance, l'état de sursaturation dans le nanofils est aussi constant. Ce trajet caractéristique entre les trois phases est à l'origine du nom du mécanisme

de croissance : Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Il peut être visualisé sur le diagramme binaire Or-Silicium (Au-Si)-Figure II- 14.

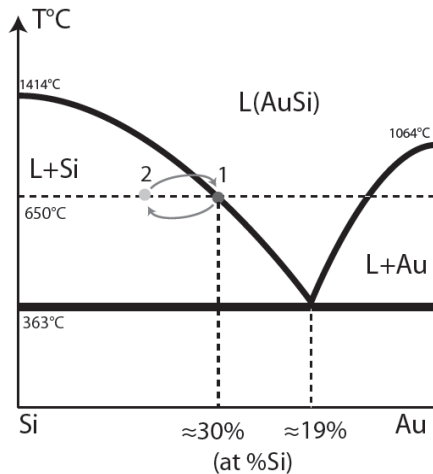


Figure II- 14: Diagramme binaire Au-Si

En théorie, seuls les diagrammes tenant compte de la taille de l'interface substrat/catalyseur devraient être utilisés. Cependant, les variations de température de fusion et de composition sont négligeables pour les fils de diamètre supérieur à 20 nm. En pratique, les diagrammes "macroscopiques" (à la pression de référence $P_0 = 1$ bar) fournissent donc une bonne représentation du processus de croissance pour la majorité des nanofils (diamètre > 20 nm). Ceci sera le cas pour la majorité de nos études.

Dans une première approximation qui ne tient pas compte de la petite taille des objets considérés, le diagramme binaire or-silicium (AuSi) utilisé est celui du silicium massif (Figure II- 14). Ce dernier présente un mélange eutectique liquide à 363°C. Au-dessus de cette température, il existe une phase liquide (L_{AuSi}) dans laquelle l'or et le silicium sont miscibles. A l'équilibre thermodynamique, la composition d'une goutte de ce liquide en contact avec une phase de silicium solide est déterminée par la courbe du "liquidus". A 650°C et à l'équilibre thermodynamique, la concentration atomique en silicium est d'environ 30%. Quand du silicium est ajouté au mélange liquide AuSi (le 'catalyseur'), sa composition s'écarte de la position d'équilibre (1) vers une position hors équilibre (2), sursaturée en silicium. Le système cherche alors à revenir vers la situation d'équilibre et précipite l'excès de silicium du mélange liquide vers la phase solide du silicium. La précipitation se déroule préférentiellement sur une interface solide/liquide existante (le substrat). Sous le catalyseur, il se forme donc une colonne de silicium de même diamètre. Un catalyseur de taille nanométrique donne naissance à un nanofil.

Depuis la première élaboration de nanofils de silicium par Morales et Lieber en 1990, de nombreux travaux ont permis d'améliorer la compréhension de l'influence des conditions de croissance sur leurs paramètres (diamètre, longueur, densité, dopage) et ainsi en obtenir un contrôle précis. Ce paragraphe détaille l'influence de l'ajout d'HCl pendant la croissance, du type de catalyseur et de substrat et le contrôle du type et taux de dopage des nanofils.

B) Rôle de HCl

Plusieurs groupes ont déjà utilisé HCl pendant leur croissance CVD pour améliorer la morphologie des nanofils, en particulier ceux de très petits diamètres^{67, 68, 69}. L'influence de l'introduction de HCl sur la morphologie des nanofils a été étudiée en détail au laboratoire par F. Oehler et P. Gentile^{70, 71, 72}. Le rôle du HCl présenté ici concerne la croissance de nanofils de silicium non-dopé. Son importance lors du dopage des nanofils sera détaillée dans le Chapitre II-II-E-3 dédié au dopage des nanofils.

1) Constatation de problèmes lors de la croissance sans HCl

Lors de la croissance avec une température de 600°C et une pression totale de 3 Torr, les nanofils de petits diamètres poussent mal ou pas du tout sans injection d'HCl. Le diamètre limite, pour lequel les nanofils peuvent pousser, est différent suivant la nature du catalyseur (film mince ou colloïdes). Lors d'une croissance sans HCl, un abaissement de la température et une augmentation de la pression partielle de silane permet la croissance des nanofils de petits diamètres.

Dans le cas de films minces démouillés, seuls les nanofils de gros diamètres (>200nm) présentent une croissance stable. Les nanofils de plus petits diamètres (jusqu'à 20-30 nm) dont la croissance a été initiée se terminent souvent par un bulbe de silicium bien avant la fin de la croissance (Figure II- 15). En effet, la croissance devient instable à un moment et le catalyseur Au-Si donne naissance à un bulbe en silicium. Les nanofils de diamètres inférieurs à 20 nm ne poussent pas.

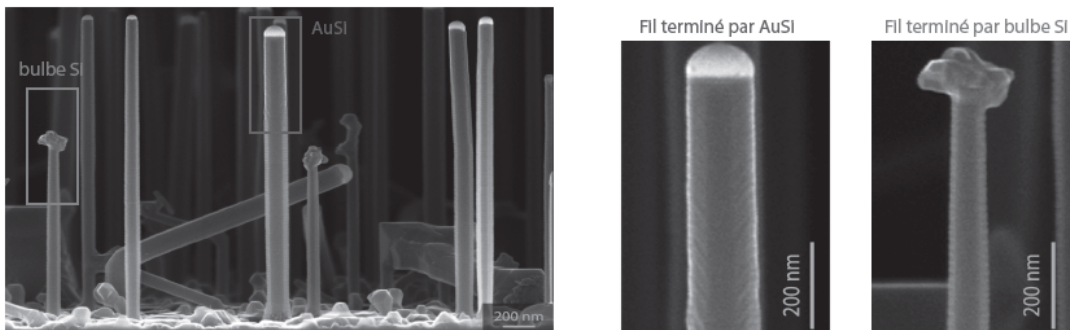


Figure II- 15: Fils terminés par un catalyseur aussi ou par un bulbe de Silicium-Thèse de F. Oehler⁷²

Dans le cas des colloïdes d'or, la croissance ne fait pas pour des nanofils de diamètres inférieurs à 50 nm et est tellement instable qu'elle peut être considérée comme inexistante pour des diamètres allant jusqu'à 300 nm⁷². Dans nos conditions de croissance, il existe une forte migration de l'or qui entraîne une coalescence des colloïdes. Seuls des nanofils de diamètres supérieurs à 300 nm suivent une croissance stable. Par ailleurs, on remarque des traces de diffusion de l'or autour des colloïdes. Celle-ci donne naissance à la formation de fils en paquet. Cette dernière était non-visible dans le cas des films minces car la surface du substrat est déjà recouverte d'une monocouche de clusters d'or issus du démouillage.

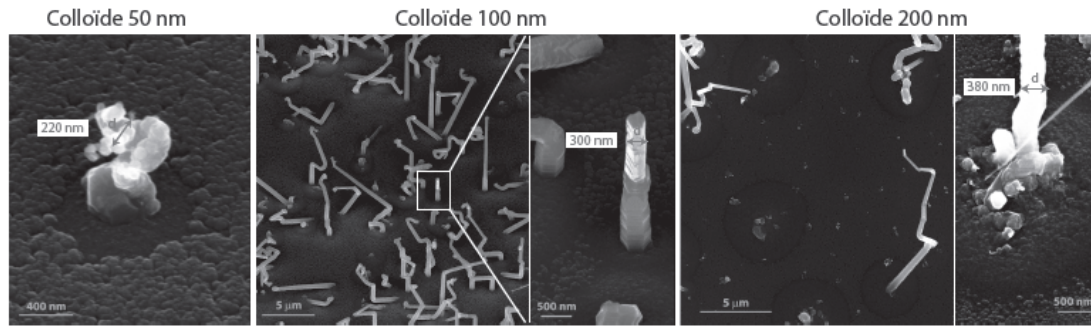


Figure II- 16: Croissance sans HCl à partir de colloïdes d'or (50, 100, 200 nm) sur substrat Si [111]. (650°C, SiH₄ = 50 sccm, H₂ = 3700 sccm, 20 mBar, 15 min). Thèse de F. Oehler⁷²

Dans tous les cas, les nanofils présentent une forte rugosité de surface et un fort facettage. Ce dernier est plus important à la base des nanofils qu'à son sommet proche du catalyseur d'or. Il peut être attribué à la croissance radiale des nanofils. Des clusters d'or sont aussi observés le long des nanofils⁷².

2) Améliorations observées lors de l'ajout de HCl pendant la croissance

L'ajout d'HCl pendant la croissance des nanofils améliore grandement leur qualité. Plusieurs améliorations ont été observées (Figure II- 18):

-La diffusion de l'or sur le substrat de silicium dans le cas de l'utilisation de colloïdes est éliminée.

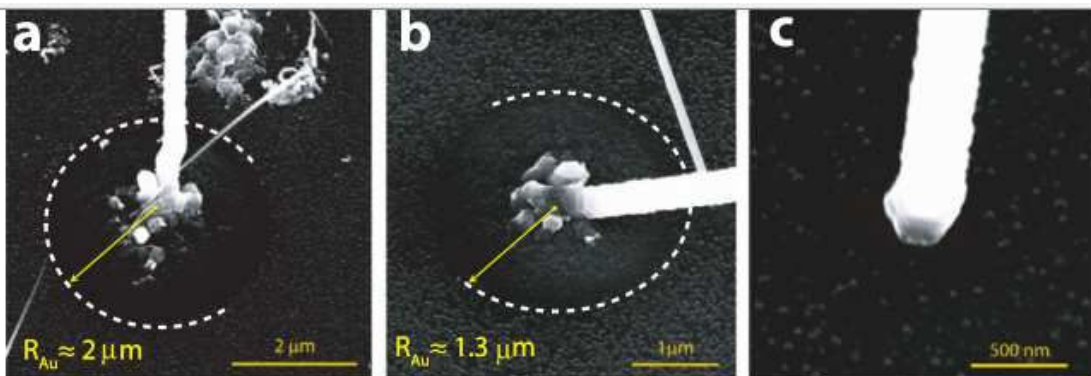


Figure II- 17: Images MEB de nanofils de silicium poussés à 650°C obtenus à partir de colloïdes de 200 nm sous des flux d'HCl variables avec un zoom sur la base des nanofils obtenus (a) sans HCl, (b) avec 2 sccm d'HCl et (c) avec 5 sccm d'HCl. La diffusion de l'or est notée avec des pointillés.⁷¹

-Des nanofils de petits diamètres (jusqu'à 20 nm) peuvent être obtenus de manière stable aussi bien à partir d'or démouillé que de colloïdes. Les bulbes de silicium observés lors des croissances à partir d'or démouillé sur les nanofils de petits diamètres ont disparus. Dans le cas des colloïdes, le diamètre des nanofils obtenus est celui des colloïdes utilisés. Toutefois, il peut être observé quelques divergences à cette idéalité. La croissance à partir de gros colloïdes (d=200nm) ne donnent pas forcément un seul fil. On observe alors une fragmentation du catalyseur et la croissance de fils de petits diamètres. Lors de la croissance directe de nanofils à partir de colloïdes de 20nm, le départ de la croissance est parfois tortueux mais la croissance devient stable après ce régime transitoire.

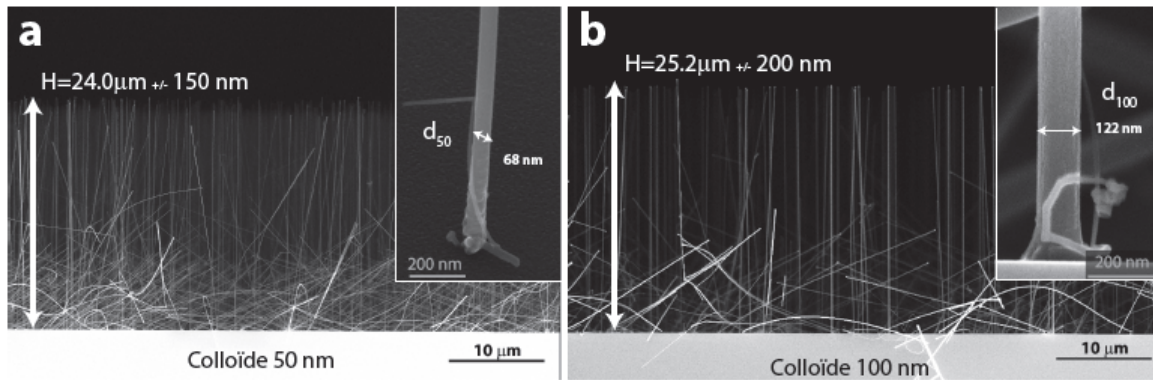


Figure II- 18: Croissance avec HCl à partir de colloïdes d'or (50, 100, 200 nm) sur substrat Si [111]. (650°C, SiH₄ = 50 sccm, HCl = 100 sccm, H₂ = 3700 sccm, 20 mBar, 15 min). Thèse de F. Oehler⁷²

-Le facetage des nanofils est aussi moins visible lors de croissance avec HCl. Il est aussi homogène de la base du nanofils à son sommet. De même, les clusters d'or qui étaient visibles sur les facettes des nanofils ont disparus.

Par ailleurs, l'ajout d'HCl ne modifie pas la vitesse de croissance des nanofils et permet d'obtenir un dopage homogène et efficace des nanofils^{71, 72}. Ce dernier point sera discuté au Chapitre II-II-E-3.

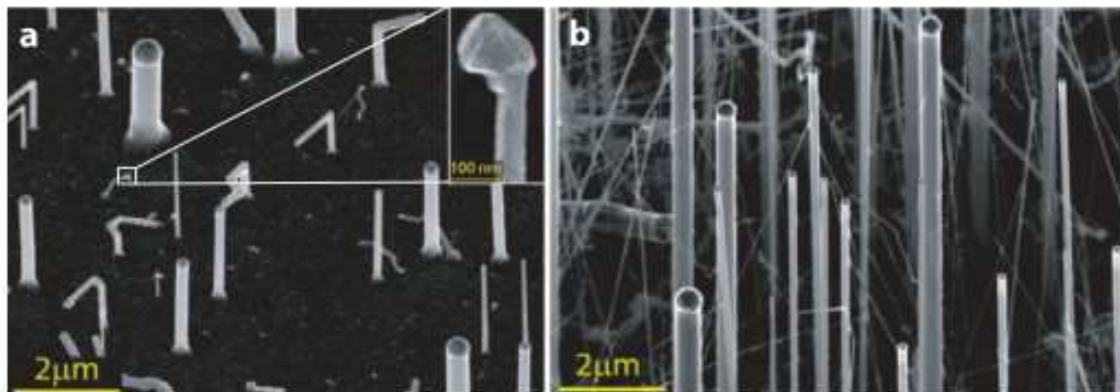


Figure II- 19: Images MEB de nanofils de silicium poussés à 650°C obtenus à partir d'un film mince d'or de 2 nm (a) sans et (b) avec HCl (25 sccm SiH₄, 8 min)⁷¹

Pour résumé, HCl joue plusieurs rôles lors de la croissance:

- Stabilisation de la croissance des nanofils: des nanofils de plus petits diamètres peuvent être obtenus sans limitation en taille
- Indépendance de la croissance vis-à-vis de l'environnement: les colloïdes et les films minces peuvent avoir des nanofils de mêmes diamètres.
- Diminution du facetage des nanofils

3) Explications de ces améliorations⁷²

Ces améliorations peuvent être expliquées à la fois par la passivation de la surface du silicium par Cl qui limite la diffusion de l'or et par la création de chlorosilane à l'interface liquide/gaz qui stabilise la croissance. Ces deux aspects sont détaillés ci-dessous et schématisés Figure II- 22.

a) Passivation de la surface limitant la diffusion de l'or

L'introduction d'HCl lors de la croissance permet de passiver la surface du substrat et des nanofils par des liaisons Si-Cl. Ces dernières empêchent la diffusion de l'or sur le substrat et le long des nanofils.

Cette passivation permet d'expliquer pourquoi les nanofils de petits diamètres ne peuvent être obtenus qu'en présence d'HCl (Figure II- 20).

Lors de la croissance sans HCl, l'or est mobile sur la surface du silicium par diffusion. Le silicium solide qui précipite au niveau du catalyseur ne peut former une colonne que si ce dernier reste suffisamment longtemps à la même place. Seuls les "gros" catalyseurs sont fixes assez longtemps pour permettre la croissance des nanofils. Les catalyseurs de taille inférieurs migrent trop vite sur le substrat et ne peuvent pas donner naissance à un dépôt en forme de fils. Une croissance stable ne peut donc avoir lieu que quand le catalyseur est immobile sur le substrat ou la colonne de silicium. En présence d'HCl, la passivation de surface Si-Cl bloque la diffusion en surface de l'or. Les catalyseurs de petites tailles sont immobiles assez longtemps pour permettre l'obtention de nanofils.

Cette immobilité des catalyseurs peut aussi être obtenue en abaissant la température de croissance (activation thermique de la diffusion de surface) tout en conservant la même pression partielle de silane ⁷³.

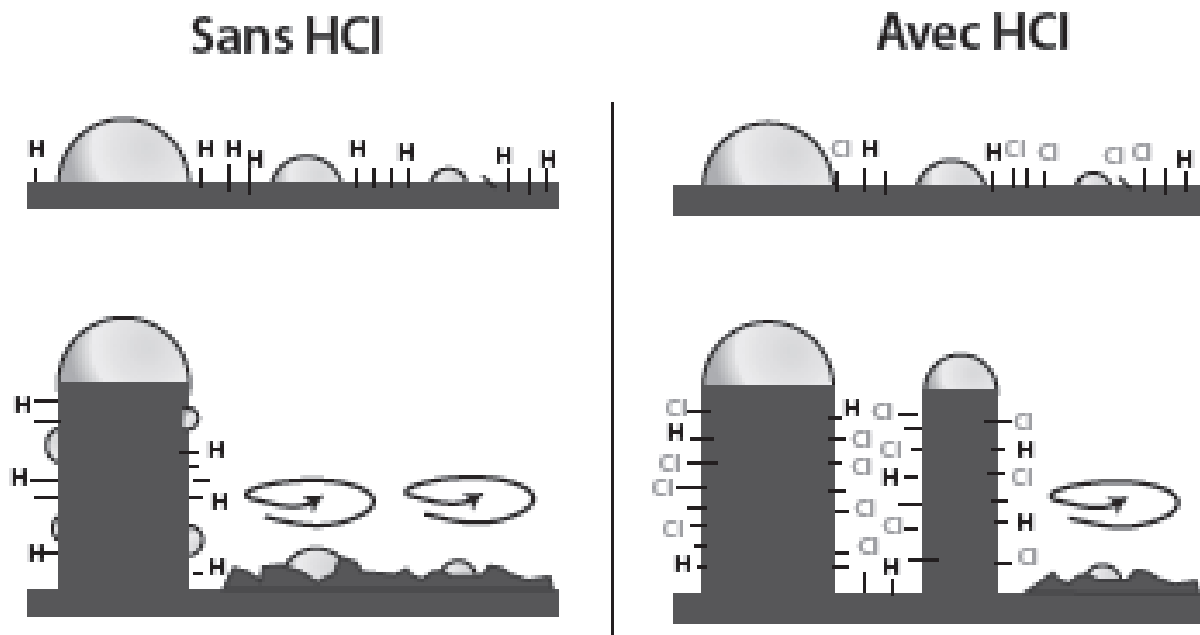


Figure II- 20: Illustration de l'influence d'HCl sur la mobilité des catalyseurs et sur le diamètre moyen des fils⁷².

La passivation de surface avec Cl permet aussi d'expliquer la diminution de la croissance radiale des nanofils. La chlorination de la surface des nanofils entraîne une diminution de la vitesse de la croissance radiale des nanofils. Sans HCl, cette dernière est catalysée par la présence de clusters d'or le long des nanofils. Les croissances radiales et axiales étant simultanées, le temps d'exposition de la surface augmente depuis l'extrémité du fils (catalyseur) jusqu'à sa base. Ainsi, il est normale que le nanofils soit plus large en bas qu'au sommet.

La présence d'une forte croissance radiale est associée à la présence de larges facettes. Lorsque la croissance radiale est rapide (faible flux d'HCl, présence de clusters d'or), l'évolution du facettage des fils est rapide et visible le long de ces derniers. En revanche, quand la croissance radiale est bloquée (en présence de HCl), la surface n'évolue pas le long du fil et le facettage y reste identique.

b) Stabilisation de la croissance par création de chlorosilane à l'interface liquide /gaz

La présence d'HCl permet aussi d'obtenir des croissances stables quelque soit la durée de la croissance et le diamètre des nanofils. D'après Oehler et al^{71, 74}, cette stabilisation des croissances s'explique à la fois par la limitation de la diffusion de l'or sur le silicium mais aussi par la formation réversible de chlorosilanes à l'interface liquide /gaz au niveau de la goutte du catalyseur d'or (Figure II- 21).

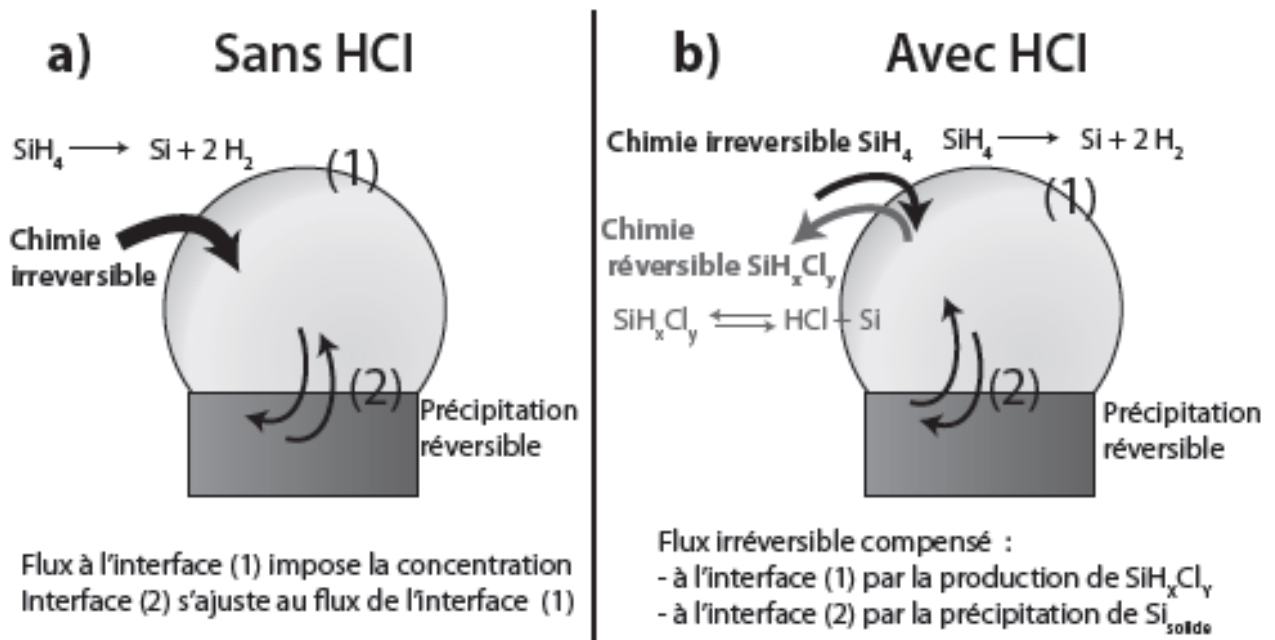


Figure II- 21: Chimie irréversible et réversible à l'interface liquide-gaz. Effet stabilisant de HCl⁷²

En présence d'HCl, du silicium peut être extrait du catalyseur d'or sous forme de chlorosilanes via la réaction réversible $\text{SiH}_x\text{Cl}_y = \text{HCl} + \text{Si}$. Cette réaction s'ajoute à celle de décomposition irréversible du silane en silicium: $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2 \text{H}_2$ et celle de précipitation réversible du silicium à l'interface liquide/solide. A l'interface liquide/gaz, la présence de ces deux réactions induisant des flux de silicium opposés permet "d'équilibrer" la composition de la phase gaz avec celle du catalyseur liquide.

En l'absence de HCl, Figure II- 21-a, le flux de silicium est imposé par l'interface liquide/gaz. L'interface liquide/solide, lieu de l'incorporation réversible de silicium, s'adapte à ce flux. Une fluctuation à l'interface liquide/gaz est donc compensée par une variation de la vitesse de précipitation à l'interface liquide/solide. Dans le cas des nanofils de petits diamètres, ces fluctuations entraînent un empoisonnement du catalyseur Au-Si et la formation d'un bulbe de silicium. Au contraire, en présence d'HCl (Figure II- 21-b), du silicium peut être extrait de la goutte vers la phase gaz. Cette réaction réversible permet de compenser la fluctuation de l'incorporation

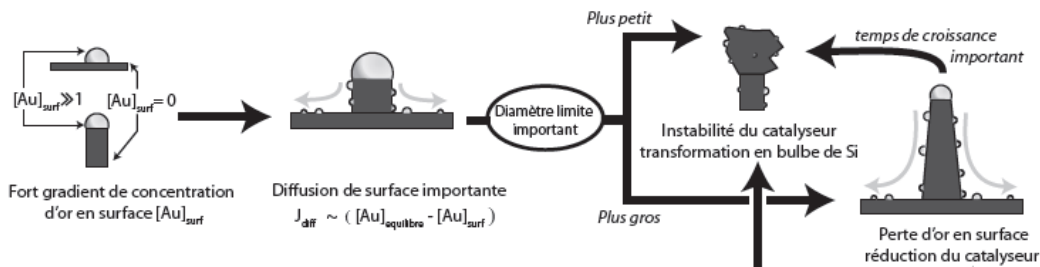
irréversible du silicium dans la goutte et de maintenir constante la réaction de précipitation du silicium à l'interface liquide/solide.

La stabilisation de la croissance est donc à la fois interne au mécanisme VLS (boucle de rétro-action et production de chlorosilanes) et externe (blocage de la diffusion de l'or à la surface).

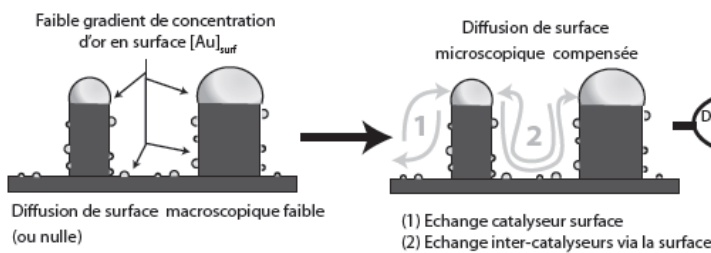
Ainsi, l'introduction d'HCl est cruciale dans la stabilité de la croissance des nanofils en particulier ceux de petits diamètres et dans la limitation de la diffusion de l'or le long des nanofils. Des nanofils longs avec le même diamètre à la base et au sommet peuvent donc être obtenus. Toutes nos croissances de nanofils seront donc réalisées en présence d'HCl.

Sans HCl

Substrat type colloïdes



Substrat type film d'or



Remarque : la hauteur des fils augmentant avec le temps, l'effet de la proximité de la surface disparaît aux temps longs. La situation devient alors identique à celle des colloïdes, avec une diffusion sur les flancs du fil.

Avec HCl

Substrat type colloïdes



Substrat type film d'or

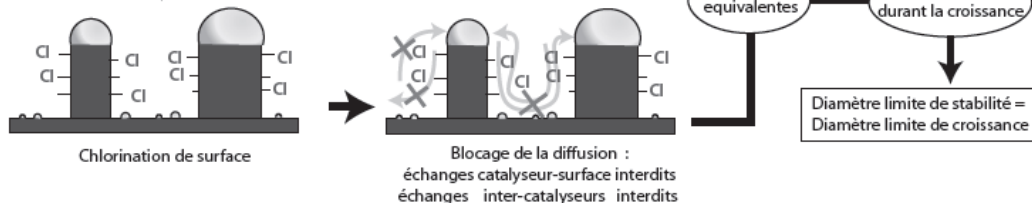


Figure II- 22: Rôle de HCl et de la diffusion de l'or en surface dans la croissance des fils. Blocage de la diffusion de surface par HCl et importance du gradient de concentration d'or quand la diffusion est permise⁷².

C) Influence du type de substrat

Les nanofils de silicium peuvent être obtenus sur tous types de substrats (acier, TiN, ...) ⁷⁵. Ces derniers doivent être résistants aux températures utilisées lors de la croissance (en général de 500°C à 750°C) et non catalyseur de croissance.

Les nanofils de diamètres supérieurs à 10 nm seront majoritairement verticaux seulement lorsque la croissance est réalisée sur des substrats de silicium (111)-Figure II- 23-a. En effet, c'est l'orientation des plans du silicium. La croissance se fait donc en épitaxie avec le substrat. Il peut aussi avoir des nanofils inclinés à 45° (plan 111 aussi).

La sélectivité de la croissance sur l'interface <111> a été montrée dès 1964 par Wagner et al ⁶³.

Sur le silicium 100 ou les autres types de substrats, les nanofils ne pousseront pas suivant une direction préférentielle (Figure II- 23-b). Des nanofils verticaux peuvent y être obtenus en les faisant pousser dans un template avec des pores verticaux (alumine poreuse, silice,...) ^{39, 76, 77} (Figure II- 23-c).

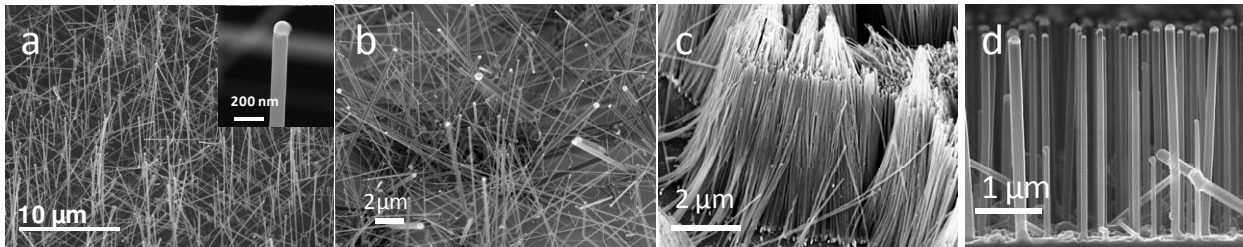


Figure II- 23: Images MEB à 45° de nanofils (a) de 100 nm poussés sur du silicium (111) à partir de colloïdes de 100 nm, (b) de 50 nm poussés sur TiN à partir de colloïdes de 50 nm, (c) poussés dans de l'alumine poreuse sur du silicium (100) et (d) poussés à partir d'un film mince d'or de 4 nm sur du silicium (111)

D) Influence du type de catalyseur

Le catalyseur d'or peut être soit des colloïdes d'or soit de l'or évaporé (Figure II- 23). Les détails expérimentaux des dépôts seront être expliqués au Chapitre II-III-A.

Lors de l'utilisation de colloïdes d'or comme catalyseur, les nanofils de silicium obtenus auront des diamètres homogènes, celui des colloïdes. Toutefois, leur densité sera en général inférieure à celle obtenue lors de la croissance de nanofils à partir d'or évaporé. Les colloïdes utilisés ont des diamètres de 5 à 250 nm. Des nanofils dans la même gamme de diamètre pourront donc être obtenus. La croissance des nanofils de très petits diamètres (<20 nm) est délicate et l'obtention des nanofils de ces diamètres sera donc difficile. Les conditions de croissance développées pour de tels diamètres seront détaillées par la suite Chapitre II-III-C-3.

Dans le cas de l'or évaporé, lors de la chauffe dans le four, le film démouille sur le substrat pour créer des gouttelettes qui serviront de catalyseur pour la croissance. La densité des nanofils est supérieure à celle obtenue à partir des colloïdes et dépend du diamètre des nanofils. Les diamètres des nanofils ne seront pas homogènes comme avec les colloïdes mais seront répartis autour d'un maximum. La dispersion en diamètres des nanofils obtenus dépend de la taille de ces gouttelettes (reliées à l'épaisseur du film d'or déposé, de la température et de la durée du recuit avant l'injection de silane) mais aussi des conditions de croissances des nanofils (températures, ratio gaz,...). Ainsi, pour des conditions de croissances similaires, un film plus épais conduira à des nanofils de plus

gros diamètres⁴⁶. Pour un même film, plus les températures de croissance et de recuit seront élevées, plus les diamètres des nanofils obtenus seront gros⁸¹. Plus la durée du recuit de l'or avant croissance sera importante, plus les nanofils auront des diamètres homogènes. Les conditions de recuit, de croissance ainsi que l'épaisseur du film d'or utilisé devront être ajustées pour obtenir des échantillons avec des nanofils avec le diamètre moyen et la dispersion souhaités. Les résultats de cette optimisation sont présentés au chapitre II-III-D.

Les conditions de croissance différeront suivant la nature du catalyseur et le diamètre des colloïdes utilisés et seront détaillées au Chapitre II-III.

2) Contrôle des différents paramètres

Les différents paramètres des nanofils peuvent être contrôlés lors de la croissance grâce au mécanisme VLS.

Le type de catalyseur utilisé détermine leurs diamètres. Le diamètre des nanofils sera homogène et de ceux des colloïdes utilisés lors de la croissance à partir de tels catalyseurs. Leur longueur sera contrôlée par la durée de la croissance.

Leur densité est contrôlée par le nombre dépôt de catalyseur dans le cas des colloïdes.

Leur type de dopage est contrôlé par la nature du gaz dopant injecté pendant la croissance. L'utilisation du diborane conduit à un dopage p et celle de la phosphine à un dopage n. Le taux de dopage est contrôlé grâce au ratio gaz dopant/silane. L'influence des différentes conditions de croissance sur les paramètres des nanofils est détaillée ci-après.

Le contrôle précis des paramètres des nanofils en fonction des conditions de croissance nécessite un long travail de calibration et de développement. Dans notre cas, il a été réalisé par F. Oehler et P. Gentile.

3) Effet de la température et des pressions

a) La température

La température de croissance influence directement la vitesse du processus global de croissance. La réaction est considérée comme une réaction d'ordre 1. Cette dernière peut s'exprimer par une loi d'Arrhenius, sur un intervalle de température approprié qui est souvent représenté graphiquement par la dépendance linéaire de $\ln(V_r)$ en fonction de $(1/T)$.

$$\ln(V_r) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A) \quad (\text{Formule II- 1})$$

Avec: - V_r la vitesse de réaction,
- E_a l'énergie d'activation,
- T la température,
- A une constante.

Lors de l'utilisation du silane comme précurseur de croissance, la gamme des températures utilisée se situe entre 400 et 800 °C ⁶⁵ et correspond environ à l'intervalle de linéarité de la loi d'Arrhenius ([400-700°C])-Figure II- 24 ⁷⁸.

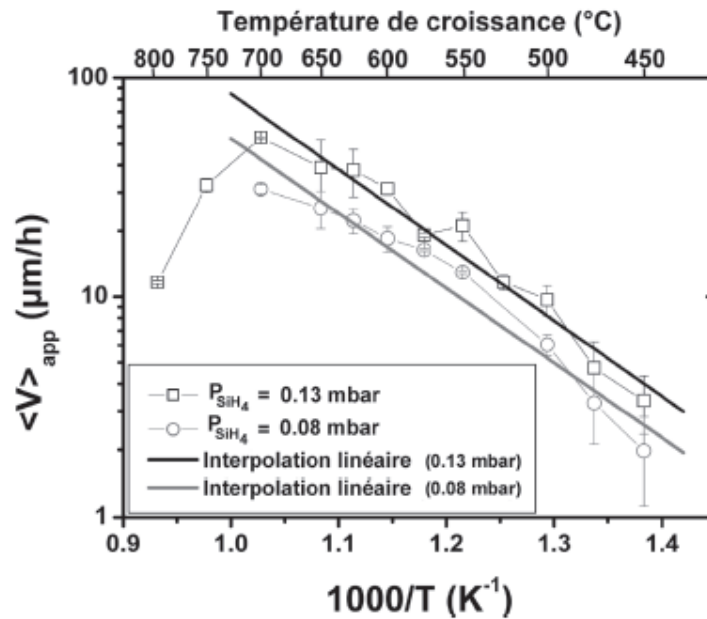


Figure II- 24: Variation de la vitesse suivant la température pour deux pressions partielles de silane différentes (SiH_4 , 25 sccm et SiH_4 , 15 sccm dans H_2 3700 sccm à 20 mBar)-Extrait de la thèse de F. Dhalluin⁷⁸.

Dans l'intervalle de linéarité de la loi d'Arrhenius, plus la température utilisée est élevée, plus la croissance des nanofils est rapide, et ceci quelque soit la pression de silane utilisée. L'influence de cette dernière est présentée dans le paragraphe suivant.

La température de recuit des films minces d'or influence aussi la répartition en diamètres des nanofils obtenus. L'influence de cette dernière est présentée au Chapitre II-III-E.

b) La pression partielle de silane et totale

La vitesse de croissance des nanofils dépend de la composition du mélange gazeux utilisé. D'après les résultats de F. Oehler⁷², la variation de cette dernière est presque linéaire avec celle de la pression partielle de silane utilisée mais indépendante de la pression totale du réacteur. Quelque soit la pression totale utilisée, plus la pression partielle en silane est importante, plus la croissance sera rapide.

2) Dépendance en diamètres

a) Vitesse de croissance en fonction du diamètre des nanofils

Il a déjà été souligné au Chapitre II-II-3 que des nanofils de petits diamètres ne peuvent être obtenus qu'avec de basses températures de croissance ou l'utilisation d'HCl.

Lors de sa thèse, F. Oehler a évalué l'influence du diamètre des nanofils sur leur vitesse de croissance dans les mêmes conditions, sans HCl. Il a remarqué que les croissances se font à la même vitesse quelque soit le diamètre des nanofils utilisés (70-200 nm) mais que les nanofils de plus gros diamètres sont moins longs. Le départ de leur croissance serait différé. En effet, ce temps d'incubation est la durée nécessaire pour que le mélange catalytique Au-Si soit en sursaturation. Plus le catalyseur est large, plus son volume est grand et plus le temps d'attente avant le démarrage de la croissance sera long. Cet effet a aussi été reporté par Kalache et al⁷⁹.

Toutefois, ce retard n'explique pas complètement la grande différence observée sur les mesures de hauteurs, en particulier pour les croissances de courte durée. Deux autres arguments peuvent être avancés:

- Le processus de nucléation, qui détermine le démarrage de la croissance est un phénomène aléatoire. Le nombre de fils observé par F. Oehler étant faible (40-50 nm), l'aspect probabiliste de la nucléation peut être exacerbé. Un échantillon de fil d'une taille plus importante ne présenterait peut-être pas ce défaut.

- L'état de surface autour et sur le catalyseur est inconnu. Il est possible qu'une fine couche d'oxyde soit présente due à la simple exposition à l'air du substrat entre le bâti de dépôt de métal et celui de CVD (5 min environ)⁸⁰. Dans cette configuration, la situation initiale de chaque catalyseur peut être différente. Un échantillon de fils plus important donnerait alors la même dispersion.

Les conditions de croissances (température, pression de silane, utilisation d'HCl) devront donc être ajustées en fonction du diamètre des catalyseurs (diamètre des colloïdes utilisés ou diamètre moyen des particules d'or démouillé attendue) afin d'obtenir des échantillons avec des nanofils de longueurs similaires. Ces conditions seront détaillées au chapitre II-III.

b) Cas des nanofils de petits diamètres

Comme mentionné au Chapitre II-II-B, la croissance des nanofils de petits diamètres n'est possible que sous certaines conditions. Plus la diffusion du catalyseur est faible sur la surface, plus la croissance de nanofils de petits diamètres est facile. La réduction de la diffusion de surface peut être réalisée en abaissant la température du réacteur⁸¹ (activation thermique de la diffusion de surface) ou en changeant l'état de surface⁷¹ (passivation, oxydation, . . .). Le changement de l'état de surface par l'ajout d'HCl a été détaillé précédemment au Chapitre II-II-B. L'effet de la température est présenté ci-dessous.

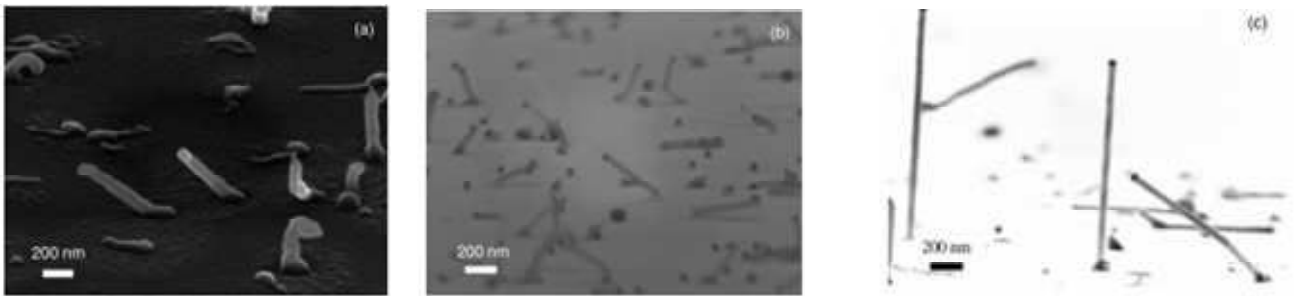


Figure II- 25: Images MEB de nanofils de silicium obtenus à partir de colloïdes d'or de 50 nm de diamètre avec différentes conditions de croissance. (a) A 600 °C et 10 sccm de silane, (b) A 550 °C et 20 sccm de silane et (c) A 450°C et 20 sccm de silane⁸¹

Des nanofils de petits diamètres (2-50 nm) peuvent être obtenus en abaissant la température de croissance de 650°C à 400-450°C⁸¹ et en augmentant le flux de silane lors de la croissance⁷³. Dans ce cas, les nanofils de plus faibles diamètres (50-100 nm) poussent moins vite que ceux de plus gros diamètres⁷². Cette différence peut être attribuée à la différence de vitesse de croissance des nanofils et non pas au retard au démarrage de la croissance comme pour le cas des nanofils de plus gros diamètre. Cette différence est expliquée grâce à un modèle mixte utilisant une modélisation adaptée pour chaque interface⁷²:

– une étude cinétique pour le flux de silicium à travers l'interface vapeur-catalyseur liquide (prenant en compte les réactions chimiques possiblement irréversibles à la surface du catalyseur)^{66, 82}.

– une étude thermodynamique pour le flux de silicium à l'interface catalyseur liquide-solide proche de l'équilibre pour la précipitation réversible du silicium à l'interface liquide-solide^{83, 84}

Des rétroactions d'une interface sur l'autre sont possibles via la différence de composition dans le catalyseur. Elle influe en même temps la structure de la surface (interface vapeur-liquide) et le taux de nucléation (interface liquide-solide).

La pression partielle de silane doit être augmentée pour obtenir des vitesses de croissances similaires à celles des nanofils plus gros^{73, 81}.

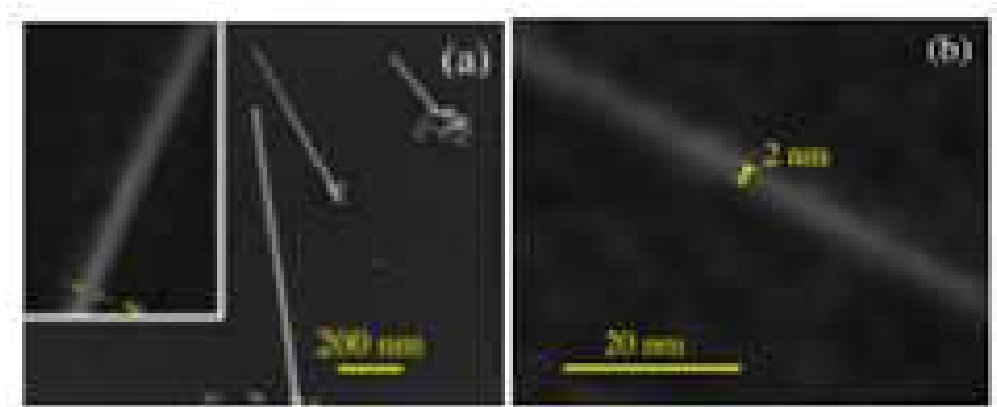


Figure II- 26: Images MEB de nanofils de silicium poussés à partir de colloïdes d'or de (a) 5 nm de diamètre (mesure réalisée sur le zoom) et (b) 2 nm de diamètre à faible température et haute pression partielle de silane⁸¹

3) Dopage in-situ des nanofils

Le contrôle précis du dopage des nanofils est un point clé pour toutes leurs applications⁸⁵.

Les nanofils se comportent différemment du silicium massif même à des diamètres supérieurs à 10 nm pour lesquels les effets de confinements quantiques peuvent être négligés. Pour un même taux de dopage, la résistivité des nanofils sera plus importante que celle du silicium massif d'au moins un à deux ordres de grandeur¹⁴. En effet, tous les atomes dopants présents dans la structure cristalline ne sont pas actifs. Ils sont actifs s'ils sont introduits en substitution des atomes de silicium. Ils sont inactifs s'ils sont introduits dans les sites interstitiels. De plus, les atomes de dopants présents à la surface des nanofils sont aussi inactifs à cause de la passivation de surface qui agit comme un piège neutralisant l'effet du dopage. Ainsi, sur les fils de petits diamètres, le rapport surface/volume est plus important donc le dopage sera moins effectif⁸⁶. Les atomes dopants, en particulier le "Bore" (B), ont tendance à diffuser vers la surface des nanofils de petits diamètres⁸⁷. Dans la suite, on s'intéressera donc au taux de dopage effectif des nanofils directement relié à la mesure de résistivité des nanofils.

La meilleure approche pour obtenir un dopage contrôlé aussi bien en type qu'en taux est d'introduire le dopant pendant la croissance. Ceci peut être réalisé en injectant le gaz dopant en même temps que les précurseurs lors de la croissance CVD^{88,89,90,91,92,85,70}. Y. Cui et al a réalisé le premier dopage contrôlé des nanofils de silicium⁸⁵ en introduisant des gaz dopants B₂H₆ (B: dopage p) ou en abrasant AU-P (P:dopage n) via une technique de croissance assistée par laser avec du silane comme précurseur. De nombreuses études implémentent le dopage en utilisant la croissance conventionnelle CVD-VLS avec du silane, du diborane et de la phosphine comme précurseurs et

gaz dopants. Quelques études utilisent des précurseurs organiques tels que le triméthylaluminium⁷¹ ou le triméthylborane⁹³ pour le dopage p des nanofils.

Le contrôle précis du dopage des nanofils de silicium a été développé au laboratoire par P. Gentile^{70,81} et N. Pauc.

a) Pré-requis externe au développement du laboratoire

Le dopage in-situ des nanofils est fortement étudié depuis le début des années 2000 en utilisant un mélange de gaz composé de précurseurs de silane et de gaz dopants⁸⁵. Les précurseurs les plus couramment utilisés sont la phosphine pour le dopage n⁹⁴ et le diborane pour le dopage p^{95,90}. Le dopage p par le Bore est plus difficile à obtenir que le dopage n par le phosphore.

i) Cas du dopage p par le Bore

Le dopage p, bien qu'observé avec succès dans la littérature⁹⁰ présente de nombreux challenges. Il est usuellement réalisé à partir d'un précurseur inorganique (B_2H_6) ou organométallique (Triméthylborane⁹³). La croissance avec du diborane présente de nombreuses difficultés pour de hauts ratios diborane/silane.

Les valeurs de dopage sont moins consistantes que celles obtenues pour la phosphine pour des dilutions de gaz dopants similaires¹⁴. Ces différences peuvent être attribuées à la croissance d'une coquille amorphe de silicium lors de l'ajout du diborane, conduisant à des hautes valeurs de résistivités non fiables⁸⁵. L'augmentation de la pression de dihydrogène dans le four CVD peut réduire la vitesse de dépôt de l'épaisseur de la coquille amorphe. L'utilisation du triméthylborane (TMB) comme précurseur de croissance évite le dépôt non souhaité de la coquille amorphe sur les parois du nanofils⁹³. Toutefois, les concentrations de Bore mesurées par SIMS sont beaucoup plus importantes que celles obtenues par mesure 4 pointes. Ceci indique que le bore ne s'incorpore pas dans les sites de dopage actifs lors de l'utilisation du TMB. Les efficacités du dopage sont environ deux fois plus faibles que celles obtenues avec le diborane⁹⁶.

Les autres difficultés rencontrées lors de l'utilisation du diborane sont le facettage des parois du nanofil, la diffusion de l'or sur la surface et le fuselage des nanofils⁹¹. Ceci est résumé dans le travail de Fang et al⁹⁷ présenté Figure II- 27, où une image TEM d'une section dopée au bore est comparée avec une section axiale dopée au phosphore et non-dopée pendant la même croissance. Le facettage est plus visible pour l'ajout du bore que du phosphore et insignifiant pour des nanofils non dopés. La section dopée au bore présente de toute évidence plus de rugosité, de facettage et un plus grand diamètre à cause de la coquille amorphe. Ce changement de morphologie de surface est dû à la croissance catalysée par l'or diffusé et à la croissance 2D non catalysée qui est augmentée par l'ajout de diborane. En effet, l'introduction du diborane pendant la croissance augmente significativement le mécanisme de croissance secondaire 2D non catalysée qui conduit au facettage des nanofils^{91,97}. Pan et al⁹¹ ont observés un cœur cristallin pour des dopages de l'ordre de $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et une coquille amorphe pour des dopages de l'ordre de $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Le facettage peut aussi être relié à la diffusion de l'or⁹⁸.

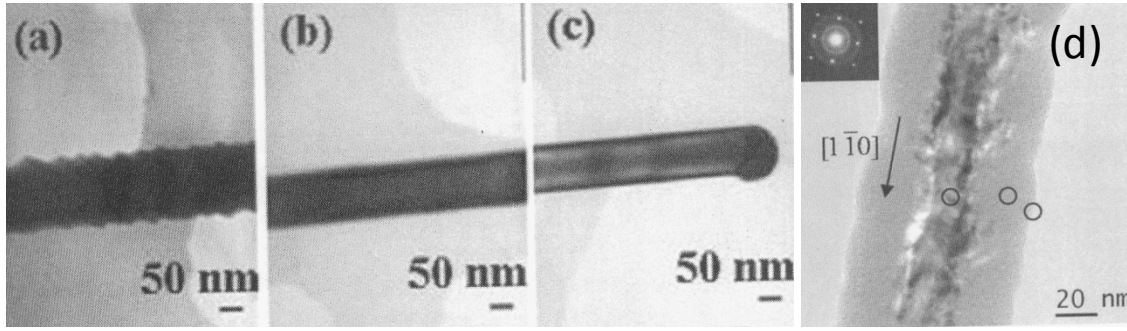


Figure II- 27: Images TEM d'un nanofil de silicium avec une modulation axiale du dopage pendant la croissance⁹⁷. (a) Région dopée de type p avec du Bore, (b) Région dopée de type n avec du phosphore, (c) Région sans dopage (intrinsèque) et (d) Zoom sur un nanofils fortement dopé p avec du bore, présentant une structure cœur cristallin-coquille amorphe. L'insert correspond à la figure de diffraction⁹².

ii) Cas du dopage n par le phosphore

Contrairement au dopage p, le dopage n peut être facilement réalisé en utilisant du silane et de la phosphine. La résistivité des nanofils évolue linéairement en fonction du ratio gaz dopant/silane⁹⁹. L'ajout de la phosphine a un impact négligeable sur le procédé de croissance⁹⁹: elle n'induit pas de fuselage des nanofils par un dépôt non souhaité de silicium sur les faces latérales et le taux de croissance des nanofils n'est pas affecté. La seule complication observée à lieu pour des ratios phosphine/silane supérieur à 2.10^{-2} car dans ce cas là la nucléation des nanofils semble inhibée. Le dopage de type n doit aussi faire face à des problèmes de diffusion de l'or sur les faces des nanofils pendant la croissance ce qui entraîne un peu de croissance 2D. Cette dernière peut être résolue en réduisant les pressions partielles du dopant et du silane ($p_{PH_3}/p_{SiH_4} < 10^{-3}$)⁹².

b) Dopage en présence d'HCl⁷⁰

Ces dernières années, de nombreuses améliorations de la qualité des nanofils obtenus ont été réalisées grâce à l'introduction d'HCl pendant les croissances CVD. Cette introduction a aussi permis de mettre au point des procédures de croissance permettant d'obtenir des nanofils avec un dopage contrôlé de type p ou n et ayant le même état de surface (rugosité, fuselage, présence de clusters d'or) que des nanofils non dopés (Figure II- 29). Les nanofils dopés p sont réalisés aussi facilement que les nanofils dopés n et ne présentent pas de coquille amorphe. Des dopages allant de 10^{16} à 10^{20} cm^{-3} peuvent être obtenus de manière reproductible avec des ratios de gaz dopant/silane allant de 10^{-6} à 10^{-2} . Les courbes de calibrations du taux de dopage et de la résistivité en fonction du ratio gaz dopant/silane sont reporté Figure II- 28⁷⁰ (Résultats obtenus lors de la thèse d'Amit Solanki).

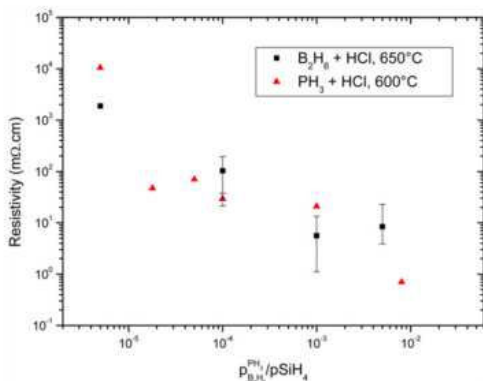


Figure II- 28: Résistivité apparente moyenne des nanofils de silicium poussés sous HCl à 600°C pour le dopage n (Dopage au phosphore) et à 650°C pour le dopage p (Dopage au bore)⁷⁰

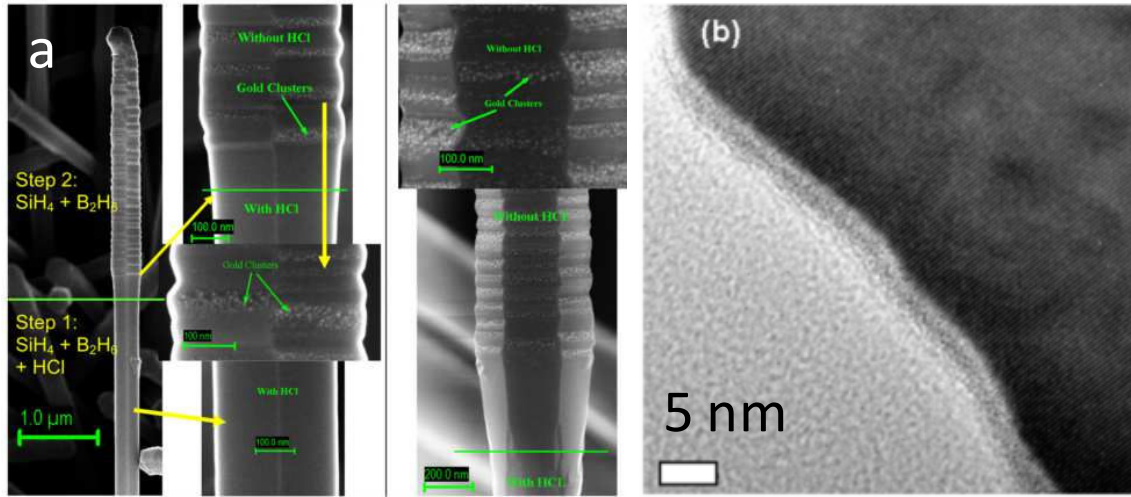


Figure II- 29: Images MEB de nanofils de silicium dopés au Bore poussés en deux étapes sous différentes conditions: Etape 1 avec HCl et étape 2 sans HCl. On observe clairement les deux régions sur les nanofils correspondant aux deux conditions de croissance. Les zooms montrent les régions sans HCl: les clusters d'or sont bien visibles sur la surface avec une augmentation du diamètre des nanofils et de la rugosité.

Les mesures de résistivités ont été réalisées dans un montage à quatre pointes (Figure II- 30).

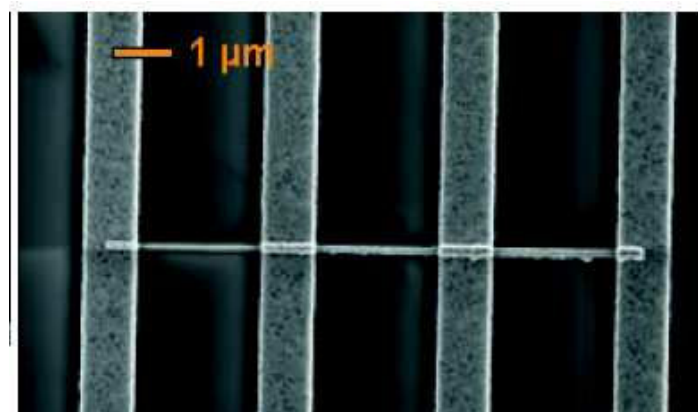


Figure II- 30 : Image MEB d'un nanofil contacté avec un montage 4 pointes pour mesurer la résistivité des nanofils et estimer leur taux de dopage.

La répartition du dopage le long des nanofils a aussi été contrôlée¹⁰⁰. Quelque soit le type de dopage du nanofil, la résistivité varie linéairement par rapport à l'axe de croissance, avec un pied du fil moins résistif que la région proche du catalyseur (Figure II- 31). En effet, plus le fil est exposé au mélange réactif, plus il sera dopé et moins il sera résistif...ce qui est le cas pour la base des nanofils. Les nanofils continuent à être dopés une fois poussés par insertion puis migration des dopants de la surface vers le cœur des nanofils.

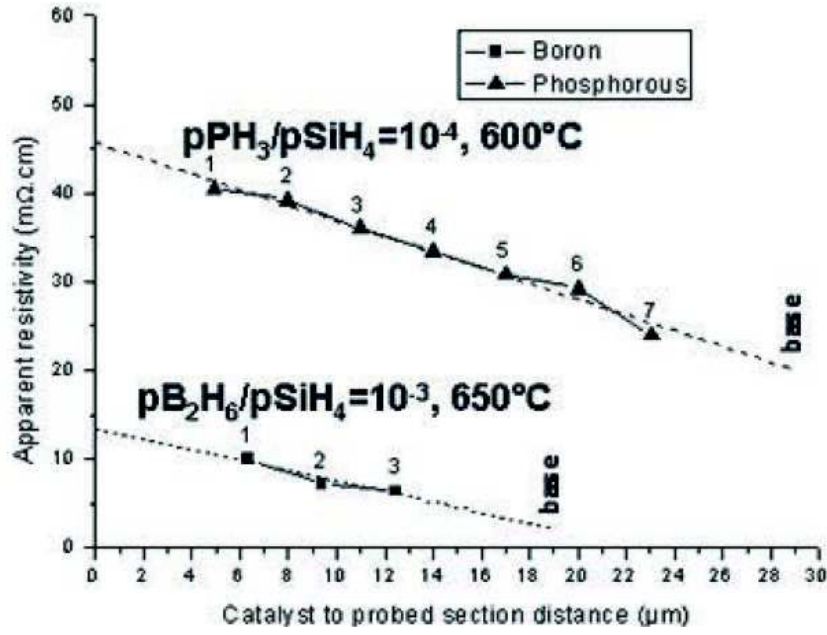


Figure II- 31: Résistivité apparente des nanofils en fonction de la distance par rapport au catalyseur d'or¹⁰⁰

Par ailleurs, pour un même ratio gaz dopant/silane, le dopage apparent des nanofils dépend de leurs diamètres. Les nanofils de plus gros diamètres sont moins résistifs que ceux de petits diamètres. Le piégeage des porteurs majoritaires sur les bords non passivés des fils impacte le dopage apparent pour les nanofils de petits diamètres. (Figure II- 32)

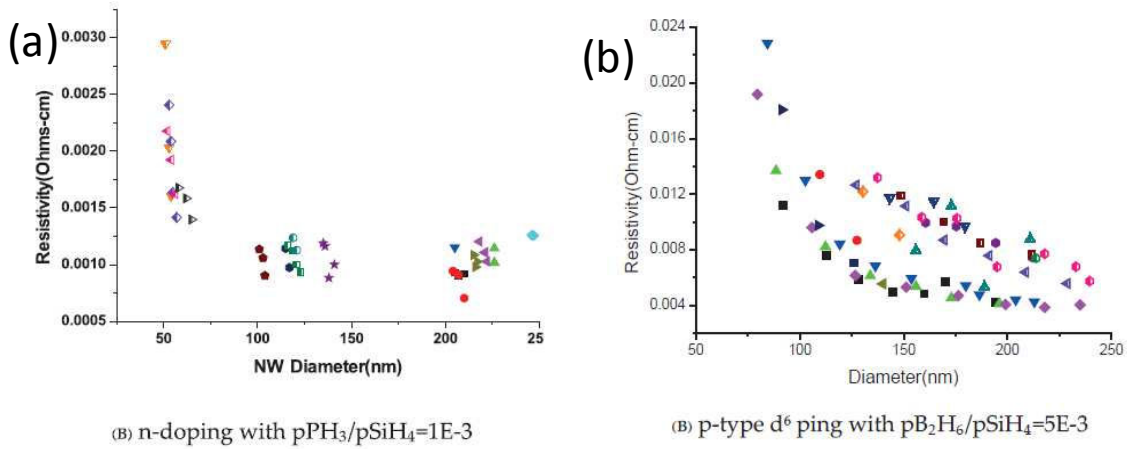


Figure II- 32: Résistivité apparente des nanofils en fonction de leur diamètre¹⁰⁰. (a) Dopage de type n avec un ratio $p\text{PH}_3/p\text{SiH}_4=1.10^{-3}$ et (b) Dopage de type p avec un ratio $p\text{B}_2\text{H}_6/p\text{SiH}_4=5.10^{-3}$

Conclusion-II

Les différents paramètres des nanofils peuvent être contrôlés lors de la croissance grâce au mécanisme VLS (expliqué au chapitre II-II-A). Les nanofils ne seront verticaux que si la croissance est réalisée sur des substrats de silicium avec une orientation cristalline (111).

Le type de catalyseur utilisé détermine leurs diamètres et leurs densités. Dans le cas d'une croissance à partir de colloïdes d'or, le diamètre des nanofils est homogène et égal à ceux des colloïdes. Leur densité est contrôlée par le nombre de colloïdes. Dans le cas d'une croissance à partir d'un film mince d'or, les diamètres des nanofils ne sont pas homogènes mais ils sont plus denses. Leur longueur est contrôlée par la durée de la croissance. Leur type de dopage est contrôlé par la nature du gaz dopant injecté pendant la croissance. L'utilisation du diborane conduit à un dopage p et celle de la phosphine à un dopage n. Le taux de dopage est contrôlé grâce au ratio gaz dopant/silane.

L'utilisation d'HCl pendant la croissance permet de :

- Stabiliser la croissance des nanofils: des nanofils de petits diamètres peuvent être obtenus à partir des deux types de catalyseurs sans limitation de longueur
- Diminuer le facettage des nanofils
- Contrôler précisément le dopage des nanofils

Ces améliorations s'expliquent à la fois par la passivation de la surface du silicium par Cl qui limite la diffusion de l'or et par la création de chlorosilane à l'interface liquide/gaz qui stabilise la croissance.

Les conditions expérimentales et la morphologie des nanofils obtenus lors de cette thèse sont détaillées au paragraphe suivant.

III) Croissance de nanofils de silicium par Chemical Vapor Deposition: Expériences

Le contrôle précis des paramètres des nanofils de silicium en fonction des conditions de croissance sont le résultat d'une calibration précise du four CVD par F. Oehler et P.Gentile^{70,71,72}.

Plusieurs croissances ont été réalisées pour obtenir des nanofils avec différentes longueurs, diamètres, densités et taux de dopage en utilisant soit des colloïdes d'or soit un film mince d'or évaporé comme catalyseur. Le taux de dopage des nanofils est déterminé grâce à la courbe de calibration représentée Figure II- 28.

La densité des nanofils peut être encore augmentée en faisant pousser les nanofils de silicium dans un template d'alumine. Ce type de croissance a été développé par L. Dupré pendant sa thèse. Quelques caractérisations électrochimiques préliminaires ont été réalisées sur ce type d'électrode. Leur croissance et les caractérisations électrochimiques sont détaillées en annexe 5.

A) Préparation des échantillons

1) Découpe et lavage des substrats

Dans un premier temps, les substrats (Diamètre: 100 nm, fournisseur: Silicon Materials Inc.) polis sur une face sont découpés en carrés de 1 cm X 1 cm avec une "découpeuse automatique". Une résine y a été préalablement déposée à la tournette afin d'éviter la pollution par les ions présents dans l'eau et les rayures au moment de la découpe automatique.

Ces carrés seront nommés "substrat" par la suite. Après leur découpe, la résine est retirée grâce à trois bains d'acétone suivis de trois bains d'isopropanol, chacun ayant lieu sous ultra-sons pendant 5 minutes minimum. Ils sont ensuite séchés puis désoxydés avec du HF, 10% pendant 30 s, rincés et séchés. Dans le cas de substrats orientés (111), la surface est « lissée » avec une solution de NH_4F pendant 3 minutes, de façon à graver les plans (111) et à éliminer les liaisons pendantes.

2) Dépôt du catalyseur d'or

Le catalyseur d'or (colloïdes ou film mince) est ensuite déposé sur le substrat.

a) Dépôt des colloïdes d'or

Les colloïdes utilisés (fournisseur: British BioCell) sont en solution aqueuse et stabilisés électrostatiquement par des ligands citrates^v (terminaison, COO^-) qui leur procurent une charge effective négative. Ils sont homogènes en diamètres.

Les colloïdes sont déposés par *drop casting* en déposant successivement une goutte de solution colloïdale commerciale et une goutte d'acide fluorhydrique. La goutte finale recouvre totalement le substrat.

L'acide fluorhydrique joue un double rôle:

- Il acidifie les ligands citrates qui perdent donc leur charge négative. Les colloïdes d'or ne sont plus stables en solution et précipitent sur le substrat.
- Il empêche le substrat de silicium de s'oxyder pendant cette étape de dépôt.

^v Le citrate est un tri-acide. $\text{pK}_a=(3,13), (4,76), (6,4)$. Au pH de la solution ($\approx 6-7$, au moins deux de ces fonctions acides sont sous forme carboxylate

En répétant le drop casting plusieurs fois, il est possible d'augmenter la densité de colloïdes sur le substrat. La densité des colloïdes en solution dépend de leur diamètre. Il faudra donc faire un nombre de dépôt différent suivant le diamètre des colloïdes pour obtenir des densités similaires sur le substrat (3 pour les colloïdes de 50 nm, 6 pour ceux de 100 nm et 8 pour ceux de 200 nm). Cette dernière est estimée expérimentalement grâce à des images MEB à 0° des substrats après dépôt. (Figure II- 33) Les densités obtenues en fonction du nombre de dépôt effectué et du diamètre des colloïdes utilisés sont reportés Tableau II- 1.

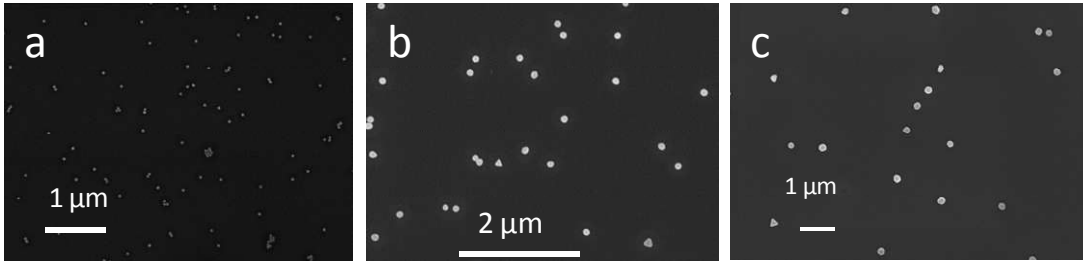


Figure II- 33: Images MEB à 0° des dépôts de colloïdes de (a) 50 nm, (b) 100 nm et (c) 200 nm

Tableau II- 1: Densités des colloïdes déposés sur les substrats de silicium en fonction du nombre de dépôt et de leur diamètre. Elles sont estimées à partir des images MEB à 0°.

Diamètres (nm)	50	50	50	100	200
Nombre de dépôts	1	3	5	6	8
Densité (NFs.cm ⁻²)	$7.10^7 \pm 2.10^6$	$2.10^8 \pm 2.10^7$	$3,3.10^8 \pm 2.10^7$	$5.10^7 \pm 3.10^6$	$3.10^7 \pm 2.10^6$

b) Evaporation et démouillage de film mince d'or

Les films minces d'or sont déposés sous UHV par évaporation. Dans notre bâti de dépôt d'or (Rieber), les creusets sont chauffés par effet Joule à partir d'un générateur de courant. L'épaisseur de dépôt est contrôlée par une balance à quartz et la température du substrat est à l'ambiante (non-contrôlée).

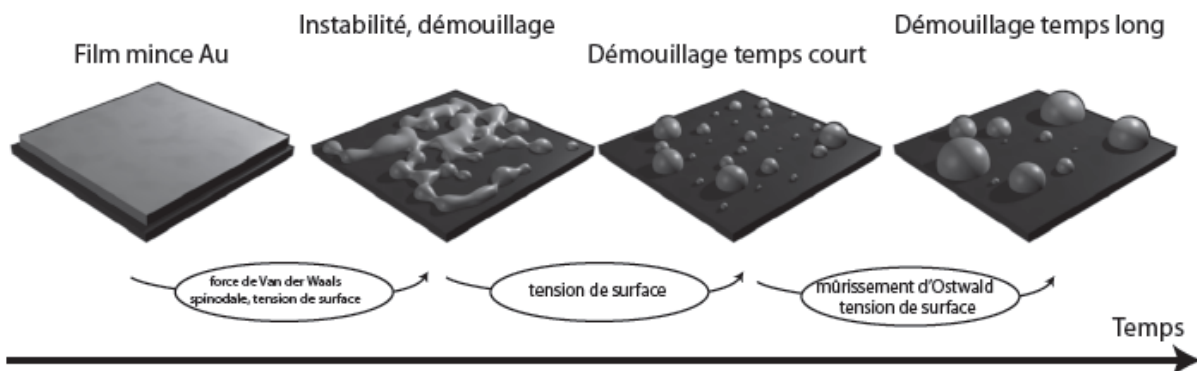


Figure II- 34: Principales étapes du démouillage du film d'or⁷²

Lors de la phase de chauffe dans le four CVD, ce film mince démouillera pour créer des gouttelettes d'or qui catalyseront la croissance des nanofils. La Figure II- 35 présente le résultat caractéristique d'un démouillage d'une couche d'or de 4 nm sur une surface de Si à 650°C. Ces gouttelettes ont une large répartition en diamètre contrairement aux colloïdes et conduiront donc à

des nanofils avec une grande répartition en diamètre mais denses. L'épaisseur du film d'or déposé, la température et la durée du recuit influencent la répartition en diamètre des gouttelettes (et donc des nanofils résultants) et leur répartition. Le processus d'évolution de la couche d'or est complexe et ne sera pas abordé en détail dans ce travail. La Figure II- 34 présente les grandes étapes de ce processus qui est complètement dynamique. A chaque instant, la taille d'une goutte dépend de sa position, de la taille de ses voisines et des longueurs de diffusion de l'or.

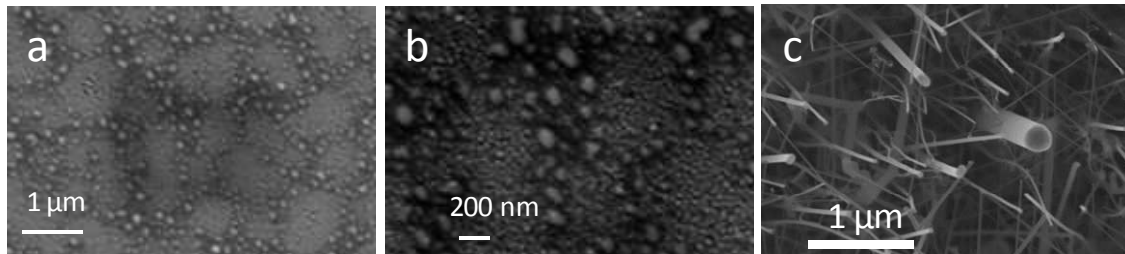


Figure II- 35: Images MEB à 0° des dépôts d'or évaporé de 4 nm (a-b) après un recuit à 650°C pendant 20 minutes et (c) après la croissance des nanofils de 4µm

De manière empirique, plus un film d'or est épais, plus les gouttes obtenues seront larges. Plus le recuit est long et effectué à haute température, plus la création de grosses gouttes sera favorisée¹⁰¹. La densité et le diamètre des gouttes sont donc liés. Par ailleurs, un long recuit permet d'obtenir des gouttes ayant une répartition en diamètre plus centrée (homogène).

Par ailleurs, le diamètre moyen des nanofils obtenus n'est pas celui des gouttelettes observées par MEB sur le substrat et que leur densité était plus importante que celle des nanofils sur le substrat. La densité et la répartition en diamètre des nanofils obtenus à partir d'or démouillé ont donc été estimées par images MEB à 0° d'échantillons de nanofils courts (4 µm). Ces résultats sur les nanofils seront plus largement discutés chapitre II-III-C/D. En effet, comme présenté précédemment, le processus de démouillage est un processus en constante évolution qui n'est figé qu'une fois la croissance des nanofils initialisée.

Remarque : le processus de démouillage est sensible à beaucoup de paramètres, comme l'état de surface ou la pollution. La sensibilité est telle que le démouillage d'une couche d'or sur un substrat de silicium peut servir à qualifier le réacteur vis à vis des problèmes d'oxydation et d'oxygène résiduel.

B) Le four de croissance CVD

1) Types de four CVD existants

Il existe un grand nombre de réactifs et de réacteurs CVD. Tous accomplissent la même fonction mais dans des conditions de température, de pression et de chimies différentes.

On distingue tout d'abord :

- Les réacteurs CVD à haute pression ($P > 1$ bar), 'High Pressure CVD' (HP-CVD)
- Les réacteurs CVD à basse pression ($P < 1$ bar), 'Low Pressure CVD' (LP-CVD)

Les réacteurs haute pression (HP-CVD) permettent un dépôt rapide mais peu contrôlé et hétérogène. En effet, la pression partielle des réactifs est proportionnelle à la quantité de réactif (en mole) dans le réacteur.

Les réacteurs à basse pression, LP-CVD, permettent d'obtenir des dépôts plus homogènes et contrôlés que par HP-CVD mais avec des durées de croissances plus longues¹⁰². Dans certains de ces fours, il est d'utiliser un plasma pour effectuer une "pré-réaction" des réactifs. On parle alors de 'Plasma Enhanced CVD', PE-CVD.

2) Le four CVD du SiNaPs

Le four CVD utilisé pour les différentes croissances de nanofils est un four LP-CVD à mur chaud. Il s'appelle 'EasyWire 3000' et est commercialisé par la société 'FirstNano'¹⁰³. Il est dédié à la synthèse des nanofils et permet la réalisation de nanostructures IV/IV, Si/SiGe/Ge (lignes SiH₄ et GeH₄), le dopage des nanofils (gaz dopants PH₃ et B₂H₆ avec double dilution), tout en conservant des lignes de gaz chloré (HCl, SiH₂Cl₂).

a) Description du four

Les croissances CVD ont été réalisées dans un réacteur CVD à faible pression (EasyTube3000 First Nano) équipé avec des lignes de gaz SiH₄, B₂H₆ (0,2% dans H₂), PH₃ (0,2% dans H₂), HCl et H₂. Le silane, le diborane et la phosphine sont dilués avec du dihydrogène pour avoir des ratios spécifiques des gaz précurseurs pour obtenir le dopage souhaité. Toutes les lignes de gaz sont équipées d'un contrôleur de débit (Mass Flow Controller-MFC) pour contrôler précisément le ratio des gaz précurseurs et des capteurs pour détecter les valeurs du procédé des différents gaz en temps réel. Les lignes de gaz sont équipées de deux vannes en opposition (l'une fermée, l'autre ouverte), donnant respectivement dans la ligne d'injection (qui débouche dans le réacteur) et dans la ligne d'évacuation (qui va directement à la pompe, sans passer par le réacteur). Cette dernière permet de stabiliser le procédé pendant les régimes transitoires du procédé et de diluer les réactifs, principalement les gaz dopants. Elle simplifie grandement les opérations de dépôt et de maintenance.

Le dihydrogène est utilisé comme gaz porteur avec un flux support constant pour transporter les précurseurs du procédé à travers la chambre CVD. Le réacteur CVD utilisé est un réacteur à murs chauds et donc les murs de toute la chambre sont pré-chauffés à une température souhaitée avant d'injecter les gaz du procédé. Les connections des lignes de gaz et un schéma du four sont visibles

Le réacteur 'EasyWire', Figure II- 36, est aussi un réacteur CVD horizontal à basse pression (LP-CVD). Le flux de gaz est dirigé à travers un tube en quartz (diamètre 13 cm, longueur 60 cm). Ces petites dimensions permettent la variation rapide des conditions de croissance, paramètre important lors de la réalisation d'hétérostructures.



Figure II- 36: Réacteur CVD EasyWire, CEA/Inac/SP2M. Responsable Pascal Gentile

Dans la version actuelle, schématisée à la Figure II- 37, l'ensemble du tube est placé à l'intérieur d'un four résistif. La zone active du dépôt, zone des réactions chimiques, s'étend donc sur l'ensemble du tube, y compris ses parois. On dénomme donc ce type de réacteur à parois "chaudes" sous le terme anglais de "Hot Wall LP-CVD". Dans ces conditions, le dépôt de silicium est possible autour de l'échantillon et aussi sur toutes les parois du tube.

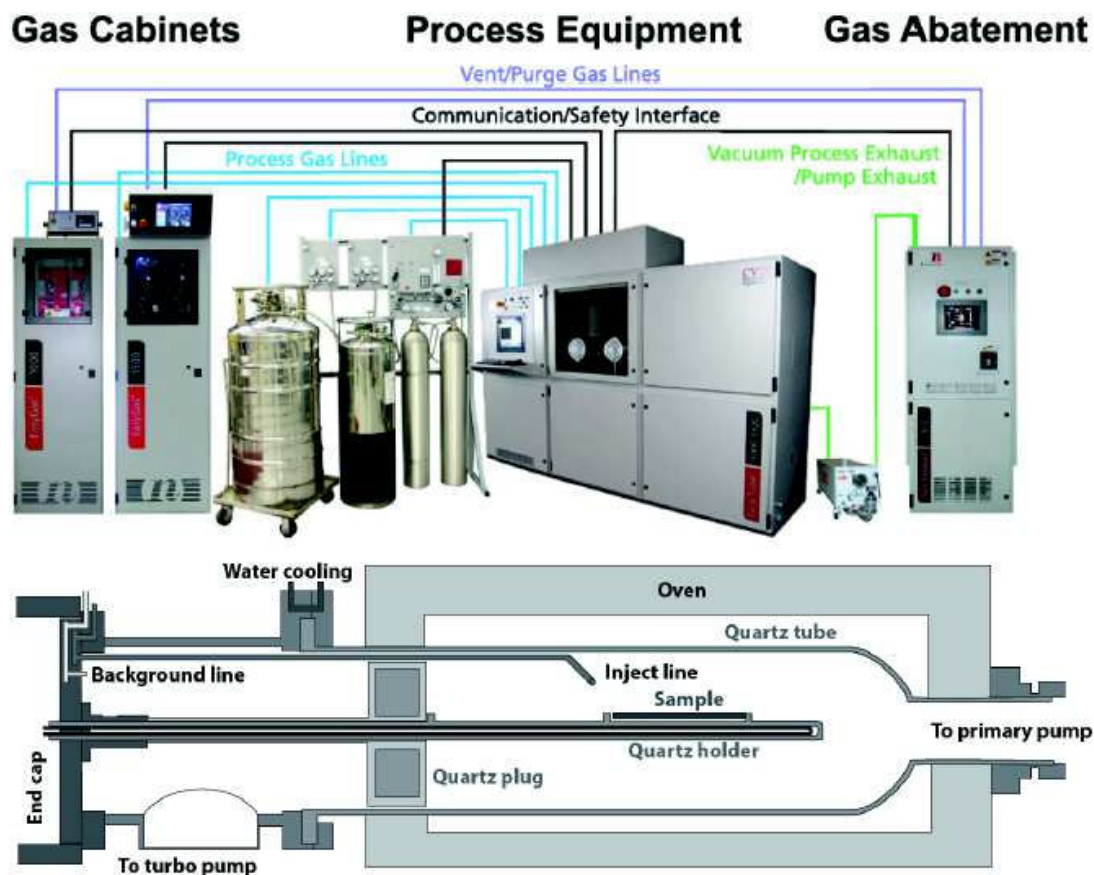


Figure II- 37: Schéma du réacteur EasyWire, "Hot Wall LP-CVD"¹⁰⁰

L'unité usuelle des flux de gaz en CVD est le 'sccm' pour 'standard cubic centimetre per minute' exprimé en $\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$.

b) Les générateurs à dihydrogènes

Toutes nos croissances se font sous atmosphère d' H_2 pour éviter l'oxydation du silicium pendant la croissance. En effet, l'oxydation nuit à la qualité des nanofils obtenus¹¹.

Afin d'éviter le stockage d'une trop grande quantité de dihydrogène, ce dernier est fourni par des générateurs via l'électrolyse de l'eau suivant la réaction: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$
Le dihydrogène obtenu est très pur.



Figure II- 38: Générateurs de dihydrogène utilisés pour fournir le dihydrogène pendant les croissances CVD

c) Gaz utilisés pour nos croissances

Toutes les croissances ont été réalisées sous une atmosphère de dihydrogène, avec du silane comme source de silicium et généralement sous HCl . L'utilité de ce dernier sera présentée au chapitre suivant. Le diborane est utilisé quand un dopage p est souhaité, la phosphine pour un dopage n. Les conditions des croissances réalisées et les résultats associés seront détaillés dans les paragraphes suivants.

C) Croissance de nanofils à partir de colloïdes

1) Croissance des nanofils fortement dopés avec différents diamètres et longueur

a) Conditions de croissance

Les croissances ont été réalisées à partir de colloïdes d'or pour obtenir des nanofils fortement dopés avec des diamètres de 50 nm, 100 nm et 200 nm, des longueurs de 5 μm , 10 μm et 20 μm et différentes densités. Toutes les croissances ont été réalisées sous une pression totale de 3 Torr, avec 100 sccm (standard cubic centimeters) d' HCl , 700 sccm de dihydrogène comme gaz porteur, 40 sccm de silane et 100 sccm de gaz dopants (0.2% PH_3 in H_2 or 0.2% B_2H_6 in H_2) à 600°C (pour les colloïdes de 50 nm et 100 nm) et à 650°C (pour les colloïdes de 200 nm). Quelque soit la température, la vitesse de croissance est d'environ 500 $\text{nm}.\text{min}^{-1}$.

b) Résultats: Morphologie et taux de dopage

Les nanofils obtenus à partir des colloïdes de 50 nm ont des diamètres de 53 ± 6 nm. Des durées de croissances de 11, 22 et 44 minutes conduisent respectivement à des nanofils de 5 ± 0.2 μ m, 10 ± 0.5 μ m et 20 ± 1 μ m de long (Figure II- 39-a). Les densités des nanofils sont de $7.10^7 \pm 2.10^6$, $2.10^8 \pm 2.10^7$ and $3, 3 .10^8 \pm 2.10^7$ Nanofils par cm^2 pour respectivement un, trois et cinq dépôts de colloïdes.

Les nanofils obtenus à partir des colloïdes de 100 nm ont des diamètres de 110 ± 10 nm, une densité de $5.10^7 \pm 3.10^6$ Nanofils par cm^2 . Des durées de croissances de 11, 22 et 44 minutes conduisent respectivement à des nanofils de 5 ± 0.2 μ m, 10 ± 0.5 μ m et 21 ± 1 μ m de long (Figure II- 39-b-c).

Les nanofils obtenus à partir des colloïdes de 200 nm ont des diamètres de 215 ± 20 nm, une densité de $3.10^7 \pm 2.10^6$ Nanofils par cm^2 . Des durées de croissances de 22, 44 et 88 minutes conduisent respectivement à des nanofils de 19.1 ± 1.2 μ m, 29.6 ± 0.9 μ m et 51 ± 1.1 μ m de long (Figure II- 39-b).

Quelque soit le diamètre et le type de dopage, les nanofils ont un taux de dopage moyen de $4.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

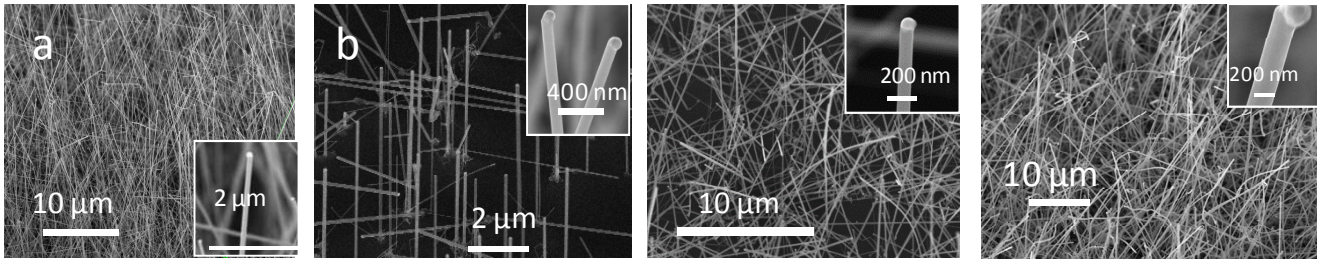


Figure II- 39: Images MEB nanofils de silicium fortement dopé N avec différents diamètres et longueurs: (a) de diamètres 50 nm et de longueur 20 μ m, (b) de diamètres 100 nm et de longueur 5 μ m, (c) de diamètres 100 nm et de longueur 20 μ m et (d) de diamètres 200 nm et de longueur 20 μ m.

2) Croissances des nanofils avec différents dopages

a) Conditions de croissance

Les croissances ont été réalisées à partir de colloïdes d'or pour obtenir des nanofils de 50 nm de diamètre, de 10 μ m de long avec la même densité mais différents dopage. Toutes les croissances ont été réalisées pendant 22 minutes sous une pression totale de 3 Torr, avec 100 sccm (standard cubic centimeters per minutes) d'HCl, 700 sccm de dihydrogène comme gaz porteur à 600°C avec différents ratios gaz dopants/silane. Les nanofils non-dopés ont été obtenus avec 40 sccm de silane.

b) Résultats: Morphologie et taux de dopage

Les nanofils non dopés ont des diamètres de 55 ± 6 nm, des longueurs de 10.5 ± 0.6 μ m et une densité de $2.10^8 \pm 2.10^7$ Nanofils par cm^2 (Figure II- 40). Leur taux de dopage est d'environ $1.0 \cdot 10^{15}$, c.a.d. celui du silicium intrinsèque.

Les nanofils faiblement dopés ont des diamètres de 54 ± 6 nm, des longueurs de 10 ± 0.6 μ m et une densité de $2.10^8 \pm 2.10^7$ nanofils par cm^2 . Les ratios de phosphine/silane de 4.10^{-3} , 8.10^{-4} , 8.10^{-6} conduisent respectivement à des taux de dopage moyens de $4.2 \cdot 10^{19}$, $2.5 \cdot 10^{18}$ et $1.1 \cdot 10^{15}$. Ces échantillons seront respectivement appelés N++, N++/10 et N++/1000. Les ratios de diborane/silane

de 4.10^{-3} , $4.5.10^{-5}$, 4.10^{-6} conduisent respectivement à des taux de dopage moyens de $6.1 \cdot 10^{19}$, $8.8 \cdot 10^{16}$ et $4.0 \cdot 10^{15}$. Ces échantillons seront respectivement appelés P++, P++/100 et P++/1000.

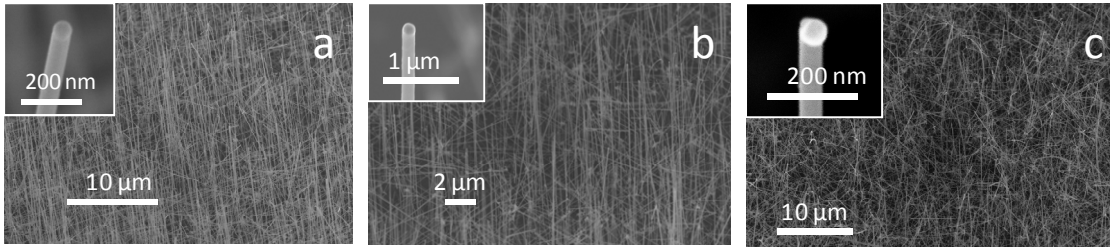


Figure II- 40: Images MEB de nanofils de silicium de diamètres 50nm et de longueur 10 µm obtenu à partir de colloïdes de 50 nm avec différents dopages: (a) non-dopé, (b) faiblement dopés N (Echantillon N++/1000) et (c) faiblement dopés P (Echantillon P++/1000).

3) Croissance des nanofils de faibles diamètres

a) Conditions de croissance

La croissance des nanofils de petits diamètres (5 nm, 10 nm, 20 nm) est réalisée à partir de colloïdes d'or à 500°C, sous une pression totale de 8 Torr avec 60 sccm de silane, 50 sccm d'HCl, 700 sccm de dihydrogène et un ratio phosphine/silane de 3.10^{-3} pendant 20 min pour les colloïdes de 5 et 10 nm et pendant différentes durées pour les colloïdes de 20 nm.

b) Résultats: Morphologie et taux de dopage

Les nanofils obtenus à partir de colloïdes de 20 nm ont des diamètres de 35 ± 10 nm et une densité de $3.10^7 \pm 2.10^6$ Nanofils par cm^2 . Des durées de croissances de 11, 22 et 44 minutes conduisent respectivement à des nanofils de $5 \pm 0.2 \mu\text{m}$, $10 \pm 0.5 \mu\text{m}$ et $22 \pm 1 \mu\text{m}$ de long (Figure II- 39-d). Quelques nanofils avec un diamètre de 50 nm sont présents. Ils ont du se former suite à la coalescence de deux colloïdes de 20 nm. Les nanofils ont un taux de dopage moyen de $4.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. L'utilisation des colloïdes de 5 nm et 10 nm conduisent principalement à des nanofils de 50 et 20 nm de diamètres et seulement quelques-uns de 5 nm et 10 nm de diamètres. Les colloïdes doivent avoir coalescé pour donner des catalyseurs d'or plus gros pendant la croissance. Les nanofils de 5 nm et 10 nm sont seulement longs de 1 µm (Figure II- 39-c). Le taux de dopage de ces nanofils ne peut pas être estimé car il se situe en dehors de la gamme utilisé pour la calibration du taux de dopage.

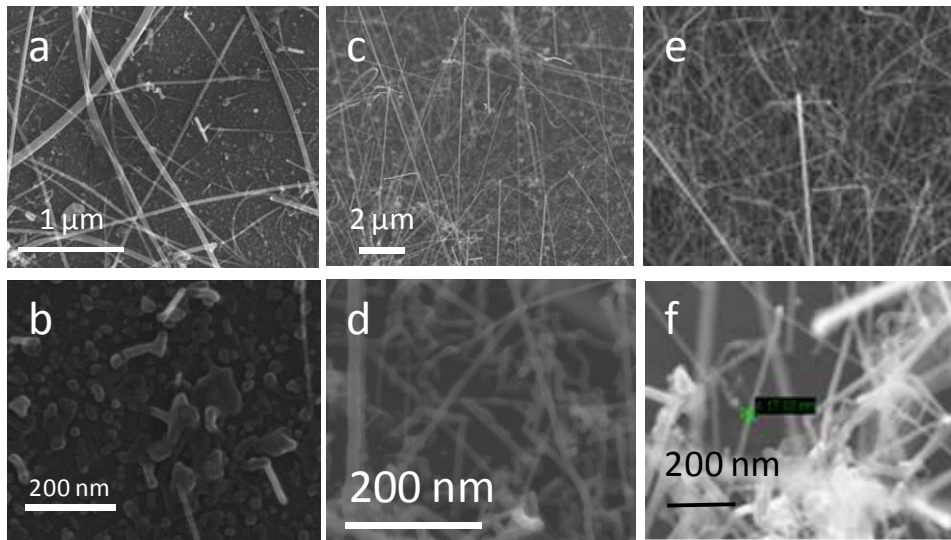


Figure II- 41: Images MEB nanofils de silicium fortement dopé N obtenus dans les conditions décrites ci-dessus à partir de colloïdes (a-b) de 5 nm, (c-d) de 10 nm et (e-f) de 20 nm (Diamètres=20 nm et Longueur=20μm)

D) Croissance de nanofils fortement dopés à partir d'or évaporé

a) Conditions de croissance

Les croissances ont été réalisées à partir de film mince d'or évaporé de 1 nm et 3 nm d'épaisseur. Les croissances ont été réalisées sous une pression totale de 3 Torr, avec 100 sccm (standard cubic centimeters) d'HCl, 700 sccm de dihydrogène comme gaz porteur, 40 sccm de silane et 100 sccm de gaz dopants (0.2% PH₃ dans H₂ ou 0.2% B₂H₆ dans H₂) à 650°C. Quelque soit l'épaisseur du film mince d'or, la vitesse de croissance est d'environ 500 nm.min⁻¹.

b) Résultats: Morphologie et taux de dopage

Les nanofils obtenus à partir du film mince de 1 nm ont des diamètres allant de 20 nm to 700 nm avec deux principales répartitions autour de 50-70 nm et de 600-700 nm et une densité d'environ $3.10^9 \pm 2.10^8$ Nanofils par cm². Des durées de croissances de 22 et 44 minutes conduisent respectivement à des nanofils de $10 \pm 0.5 \mu\text{m}$ et $20 \pm 1 \mu\text{m}$ de long (Figure II- 39-e). Les nanofils les plus larges sont plus petits que les autres (environ 30% de moins). Des nanofils de plus petit diamètres (15-20nm) ont poussés dans les cas des nanofils de 10μm. Les électrodes avec ces nanofils sont respectivement appelées d1-10μm and d1-20μm.

Les nanofils obtenus à partir du film mince de 3 nm ont des diamètres allant de 20 nm to 500 nm, principalement autour de 50-100nm et une densité d'environ $3.10^9 \pm 2.10^8$ Nanofils par cm². Des durées de croissances de 9, 22, 44 et 88 minutes conduisent respectivement à des nanofils de $5 \pm 0.2 \mu\text{m}$, $10 \pm 0.5 \mu\text{m}$, $21 \pm 1 \mu\text{m}$ et $50 \pm 2 \mu\text{m}$ de long. Les électrodes avec ces nanofils sont respectivement appelées d3-5μm, d3-10μm, d3-20μm et d3-50μm. La différence de densité entre les électrodes d1 et d3 est due à la différence de répartition en diamètre des nanofils sur le substrat. Sur les électrodes d1, des nanofils plus larges ont poussés conduisant à une densité moindre. Un nanofils plus large prend la place de plusieurs nanofils de plus faible diamètres. La surface développée à l'électrode y est donc moindre.

IV) Croissance des nano-arbres de silicium par CVD via catalyse d'Or

La surface développée aux électrodes peut encore être augmentée en ajoutant des branches sur les nanofils de silicium. La croissance de nano-arbres de silicium non-dopé a déjà été reportée plusieurs fois dans la littérature¹⁰⁴⁻¹¹⁹. Dans notre cas, nous avons développé la croissance de nano-arbres fortement dopés, hyperbranchés et denses via différentes méthodes qui seront explicités dans les paragraphes suivant.

A) Etat de l'art

1) Méthodes possibles

Diverses méthodes existent pour obtenir des nano-arbres en silicium par croissance CVD ou par voie colloïdale¹⁰⁴. Seules les méthodes utilisant des croissances CVD seront détaillées dans ce paragraphe. Les nano-arbres peuvent être obtenus soit via deux croissances CVD séparées par un nouveau dépôt de catalyseur en dehors du four CVD^{104,105,106,107} ou via une seule croissance CVD^{108,109,110,111,73,112,113} (Figure II- 43). Dans tous les deux cas, le procédé débute par la croissance de nanofils de silicium à partir d'un film mince d'or évaporé ou de colloïdes d'or. Ces nanofils serviront de troncs. Ensuite, des gouttelettes de catalyseurs d'or sont créées le long des fils soit par un second dépôt de catalyseur hors du four CVD soit par un recuit permettant la migration de l'or le long des nanofils. Enfin, la croissance des branches est réalisée.

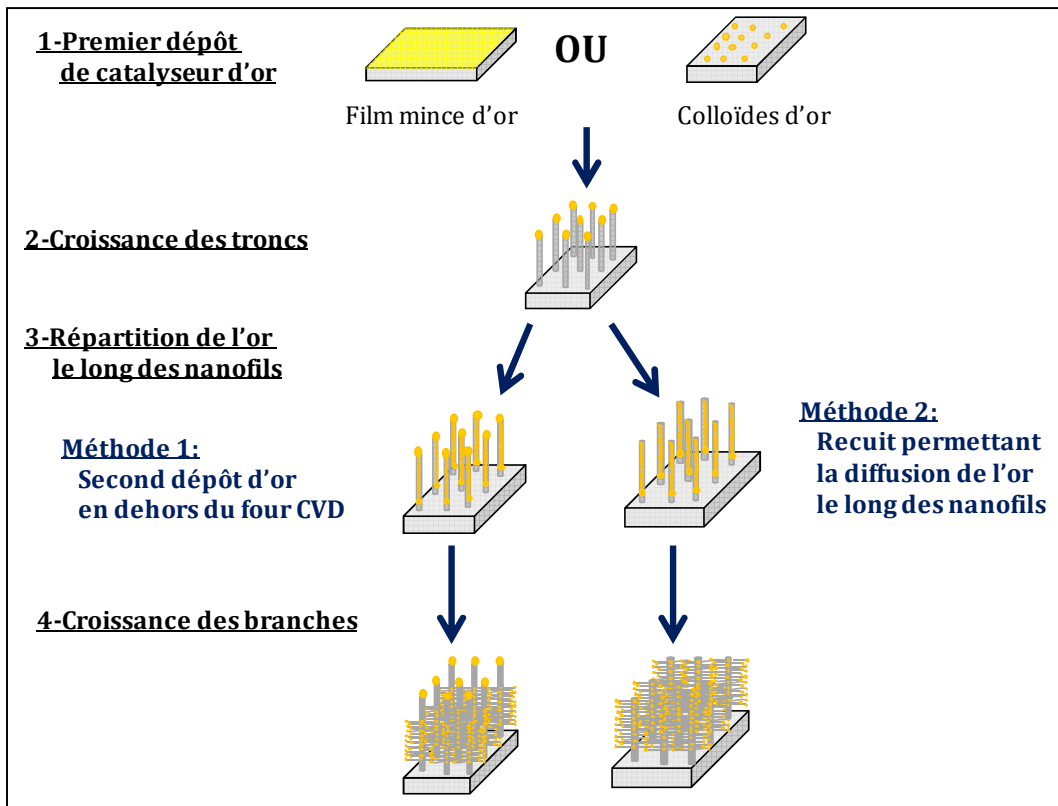


Figure II- 43: Schéma présentant les deux principales méthodes de croissance des nano-arbres de silicium.

2) Méthode 1: Croissance via deux étapes CVD

Le point clé de cette méthode est le second dépôt de catalyseur d'or sur les nanofils. Dans l'idéal, il doit être dense et majoritairement localisé sur les nanofils. Diverses méthodes sont reportées dans la littérature: électrodéposition¹⁰⁶, dépôts de colloïdes¹⁰⁵, dépôt d'or par cémentation¹⁰⁷ (procédé "electroless", c.a.d. la réaction d'oxydo-réduction permettant le dépôt de l'or se fait directement dans la solution sans utilisation de potentiostat) ou greffage des particules d'or sur les nanofils¹⁰⁶. Dans le cas du dépôt de colloïdes, plus la solution de dépôt est concentrée, plus le nombre de branches sur les troncs est important¹⁰⁵.

Des nano-arbres avec plusieurs générations de branches peuvent être facilement obtenus avec cette méthode. Les différentes générations de branches sont réalisées en alternant croissances CVD et nouveau dépôt d'or. Les croissances reportées dans la littérature utilisent des colloïdes de faibles diamètres¹⁰⁵ (20-10 nm) ou de l'or déposé par cémentation¹⁰⁷. Dans ce cas, les nanostructures sont préalablement oxydées thermiquement pour créer une fine couche d'oxyde (quelques nanomètres) puis l'emplacement de la croissance des branches est localisé par gravure FIB et enfin l'or y est déposé par déplacement galvanostatique. Cette méthode est complexe à mettre en œuvre mais permet de contrôler précisément le positionnement des branches sur les troncs. Le positionnement des colloïdes d'or peut aussi être contrôlé par leur greffage à la surface des nanofils.

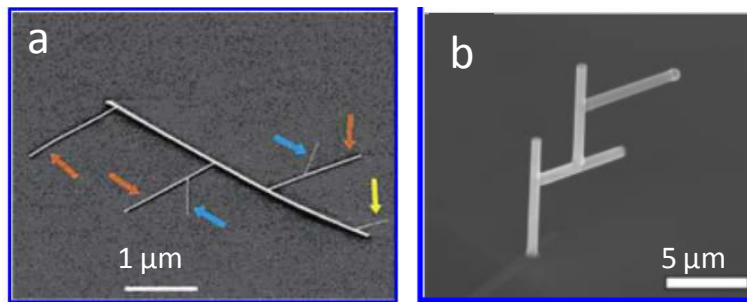


Figure II- 44: Images MEB de nano-arbres obtenus par une succession de croissances CVD et de nouveaux dépôts d'or (méthode 1). (a) Les dépôts d'or intermédiaires sont des colloïdes d'or¹⁰⁵. Deux générations de branches ont été obtenues et sont indiquées par les flèches oranges (première génération) et par les flèches bleues (seconde génération). La flèche jaune indique la croissance d'une branche sur le tronc principal lors de la seconde croissance. (b) Structure de nanofils branchés complexe obtenue par alternance de croissances CVD et de dépôts d'or localisés par FIB (Focussed Ion Beam) et obtenus par déplacement galvanostatique¹⁰⁷.

3) Méthode 2: Croissance en une seule étape CVD

Dans cette méthode, les branches peuvent être obtenues en même temps que les troncs ou après eux. Les branches et les troncs poussent en même temps quand les conditions de croissances des troncs sont ajustés pour permettre la migration de l'or le long des troncs^{108,109,107} ou qu'un autre catalyseur, tel que le triméthylaluminium est ajouté sous forme gazeuse¹¹⁰. Quand la croissance des branches a lieu après celle des troncs, les deux phases de croissances sont séparées par un recuit pour permettre à l'or de couler le long des troncs et créer de nouvelles particules de catalyseur pour la croissance des branches^{111,112,113}. Les résultats obtenus via ces différentes méthodes sont présentés ci-dessous.

a) Croissance sans recuit intermédiaire

La croissance des branches peut avoir lieu en même temps que celle du tronc grâce à l'or qui aura diffusé le long du tronc pendant leur croissance ou en injectant un autre gaz catalyseur.

i) Catalyse des branches par l'or déposé sur les nanofils pendant leur croissance

Suivant les conditions de croissance utilisées (ajout d'HCl, température, pression de silane,...), des particules d'or peuvent être déposées le long des nanofils. La taille de ces particules dépend des conditions utilisées. Le dépôt d'or le long des nanofils pendant leur croissance a fait l'objet de nombreuses études^{114,115,116} (Figure II- 45). Comme expliqué au Chapitre II-II-B, l'ajout d'HCl empêche la migration de l'or le long des nanofils. Lors de croissance sans HCl, cette dernière est favorisée par une forte pression totale, un faible flux de silane et une faible température. Généralement, l'or est réparti de manière inhomogène autour et le long des nanofils. Il se dépose principalement sur certaines facettes, au niveau desquelles le mélange Au-Si est plus instable (Figure II- 29).

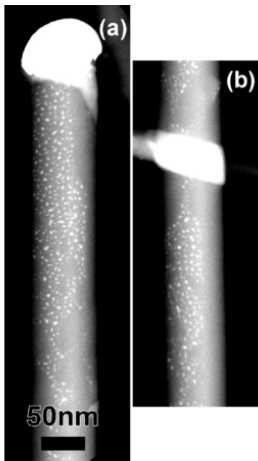


Figure II- 45: Images STEM avec un contraste Z d'un nanofil de silicium de 60 nm de diamètre poussé à T=500°C sous 12 mTorr de Si₂H₆. Le haut de (b) correspond à une distance de 500 nm à partir du catalyseur d'or¹¹⁴.

Les branches peuvent être obtenues à partir de ces particules directement pendant la croissance des nanofils (troncs) ou après en appliquant les conditions de croissances nécessaires à la croissance de nanofils de petits diamètres, c.a.d. fortes pressions de silane et faibles températures de croissance.

Les branches poussent en même temps que le tronc quand les conditions de croissance de ce dernier sont favorables à la fois à la migration de l'or le long des nanofils et à la croissance de nanofils de très petits diamètres (Figure II- 46). Lors d'une croissance de nanofils sans HCl au-dessus de 550°C, l'or migrera toujours le long des nanofils. Lors de l'utilisation d'une faible pression partielle de silane, l'or sur les parois va favoriser la croissance 2D. Le diamètre des nanofils et leurs facettes augmenteront mais il n'y aura pas de croissance de branches. Celle-ci sera favorisée par l'utilisation d'une forte pression partielle de silane. Ces branches présentent de nombreux défauts et coudes car le taux de silane fournis et la vitesse de croissance sont faibles.

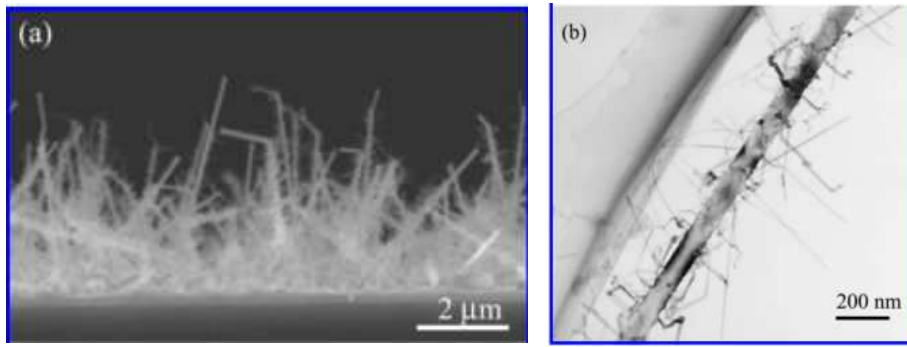


Figure II- 46: (a) Image MEB à 90° et (b) Image TEM de nanofils de silicium branchés obtenues à une pression intermédiaire (environ 0,1 Torr) ¹⁰⁹

Dans le cas où les conditions de croissances ne permettent pas la croissance des branches en même temps que celle du tronc, il suffit dans un premier temps de faire croître les troncs avec de l'or diffusant à leur surface puis de changer les conditions de croissance pour permettre aux branches de pousser. En générale, les branches obtenues sont de très faibles diamètres (5 à 10 nm). Quand la pression de silane diminue, la densité des branches diminue et leur diamètre minimal augmente¹¹⁰ (Figure II- 47). La croissance des branches peut être accompagnée par une re-croissance des troncs à partir du catalyseur restant à leur sommet (Figure II- 47). Aucune migration d'or n'est visible sur cette re-croissance: elle doit être inhibée dans les conditions de croissances des branches de faible diamètre (température basse, fort flux de silane) ¹⁰⁸.

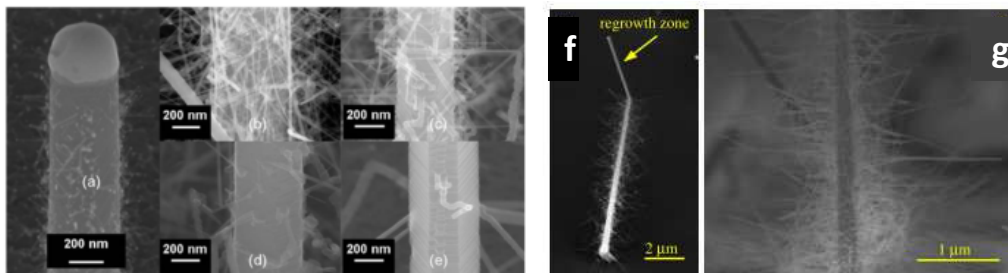


Figure II- 47: Images MEB de (a) nano-arbres de silicium et de nano-branches obtenues à 500 °C en utilisant différentes pressions partielles de silane: (b) sous 1,023, (c) 0,267, (d) 0,134 et (e) 0,054 mBar¹¹⁰ (f-g) Images de nano-arbres obtenus à partir de troncs de 200nm de diamètre. Les branches ont été obtenues à partir des gouttelettes d'or présentes le long des troncs¹⁰⁸.

ii) Catalyse des branches par un second catalyseur

Des nano-arbres ont été obtenus par F. Oehler en injectant un autre catalyseur, le triméthylaluminium (TMA) sous forme gazeuse lors de la croissance des nanofils. Des nano-sapins sont obtenus quand l'injection de TMA a lieu dès le début de la croissance et des nano-palmiers sont obtenus quand il est injecté avec un retard par rapport au début de croissance (Figure II- 48). Lors de l'introduction du TMA, le mélange catalytique Au-Si se transforme en un mélange ternaire Al-Au-Si présentant un eutectique semblable à celui de Au-Si¹¹⁷. Ceci déstabilise la croissance et conduit à la formation de branches. Celles-ci poussent en même temps que le tronc à partir du catalyseur principal sans dépôt de ce dernier le long des parois. Du fait de ce mode de croissance, les branches basses sont plus longues et plus larges que les branches au sommet (Figure II- 48). La perte d'or doit être plus importante en début de croissance, ce qui conduit à des gouttelettes plus larges et donc à des branches plus larges. Le diamètre minimum des branches observé (10-15 nm)

est étonnamment bas pour la température et la pression de silane utilisée lors de la croissance, pour lesquelles un minimum de 70 nm est attendu¹¹⁰.

L'ajout du TMA a donc deux conséquences:

- Amélioration de la croissance des branches de petits diamètres
- Fragmentation du catalyseur d'or, qui fournit des sources pour la croissance des branches ou des palmes de palmiers.

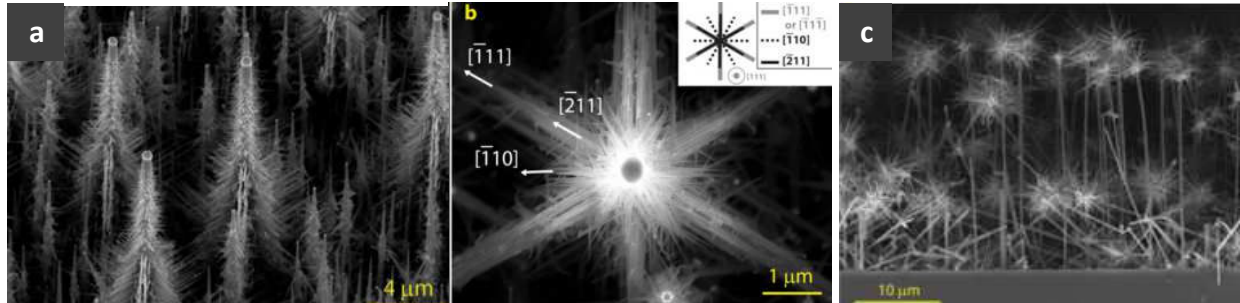


Figure II- 48: Images MEB des nanostructures poussées en présence de triméthylaluminium (TMA). (a-b) Nanostructures poussées à 650°C, avec 20 sccm de SiH₄ et un ratio PTMA/PSi de $4,1.10^{-4}$ pendant 40 minutes sur du silicium (111) à partir d'un film mince d'or épais de 2 nm. (a) Vue globale: Les troncs sont larges de 0,5 à 1 μm et les branches ont des diamètres compris entre 200 nm en bas et 15 nm en haut. (b) Détails des branches le long de l'axe (111) (vue du dessus). Les larges branches poussent dans la direction (111) et forment une étoile à 6 branches. Les petites branches poussent dans la direction (110) perpendiculaire à l'axe (111) et forment une autre étoile à 6 branches plus petite. (c) Nano-arbres en forme de palmiers obtenus via une croissance en deux étapes. Etape 1: SiH₄ + HCl, 650°C pour obtenir le tronc droit avec une faible migration de l'or et étape 2: SiH₄+TMA (PTMA = $4.3.10^{-5}$ mBar), 650°C, conditions pour commencer la croissance des branches.

b) Croissance avec recuit intermédiaire

La croissance des troncs et des branches peuvent être indépendante en rajoutant une étape de recuit entre elles. Il permet de faire diffuser l'or du catalyseur de la première croissance le long des troncs et ainsi d'en augmenter la quantité catalysant la croissance des branches. Des branches plus denses avec de plus gros diamètres peuvent être obtenues (Figure II- 49). La longueur sur laquelle l'or diffuse dépend de la taille du catalyseur en haut des nanofils mais aussi des conditions appliquées pendant le recuit (température, atmosphère, durée,...). Il migre plus facilement le long des nanofils quand ce dernier a lieu sans flux de silane et à très basse pression totale¹⁰⁹. Quand tout l'or présent en haut des troncs à couler le long des nanofils, les nano-arbres ne présentent pas de re-croissance à leur sommet (Figure II- 49). Les branches de plus faibles diamètres poussent moins vite que les plus larges¹¹¹. Ceci est du à l'effet de Gibbs-Thomson: Quand le diamètre de la goutte diminue, la pression de vapeur du silicium autour de la goutte de liquide du mélange eutectique augmente entraînant une diminution de sa sursaturation et donc une diminution de la croissance du nanofils résultant¹¹⁸. La présence des branches peut entraîner un facettage des troncs¹¹² (Figure II- 49).

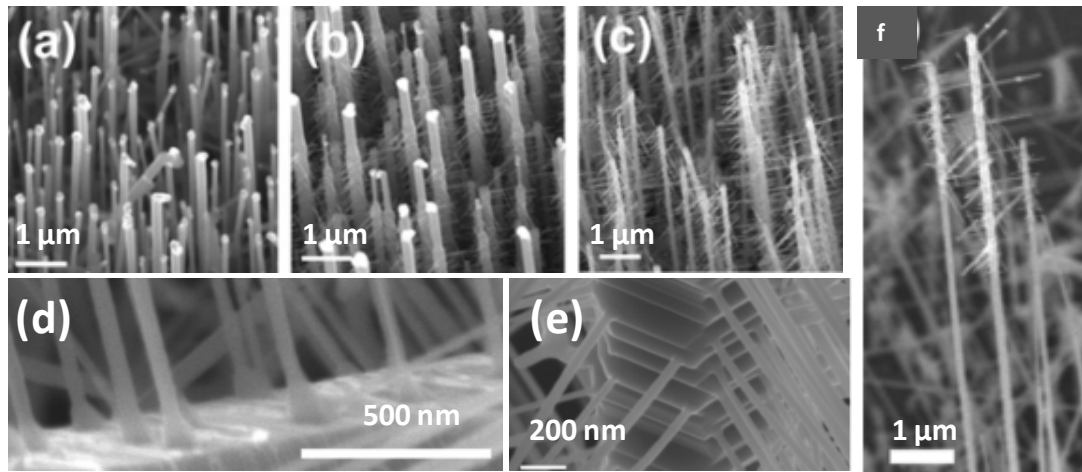


Figure II- 49: (a-f) Images MEB des nano-arbres à 30°. (a) Nanofils poussés à partir d'un film mince d'or pendant 10 min et refroidit directement à température ambiante après la croissance. (b) Nanofils branchés poussés avec un recuit intermédiaire de 2 minutes suivi de 1 minute de croissance de branches. Le tronc continue de pousser avec un diamètre réduit pendant la croissance des branches. (c) Nanofils branchés poussés avec un recuit intermédiaire de 5 minutes suivis de 30s de croissance de branches. L'or en haut du tronc est complètement consommé pendant le recuit et aucune re-croissance n'est observée. (d) Zoom sur les branches poussées sur un tronc large avec un recuit de 5 minutes suivis de 5 minutes de croissance de branches. (e) Zoom sur une région branchée d'un autre nano-arbre présentant un fort facettage sur le tronc¹¹². (f) Nano-arbres dont tout l'or en haut des troncs a coulé. Aucune re-croissance de ces derniers n'est observable¹¹¹.

L'injection de dihydrogène pendant le recuit est crucial à la migration de l'or le long des troncs et donc à l'obtention des branches lors de la seconde phase de croissance (Figure II- 50). Ce dernier évite la formation d'une couche d'oxyde à la surface des nanofils si des traces d'oxygène résiduel sont présentes dans le réacteur. En effet, l'or migre moins facilement en présence d'une couche d'oxyde natif¹⁰⁹.

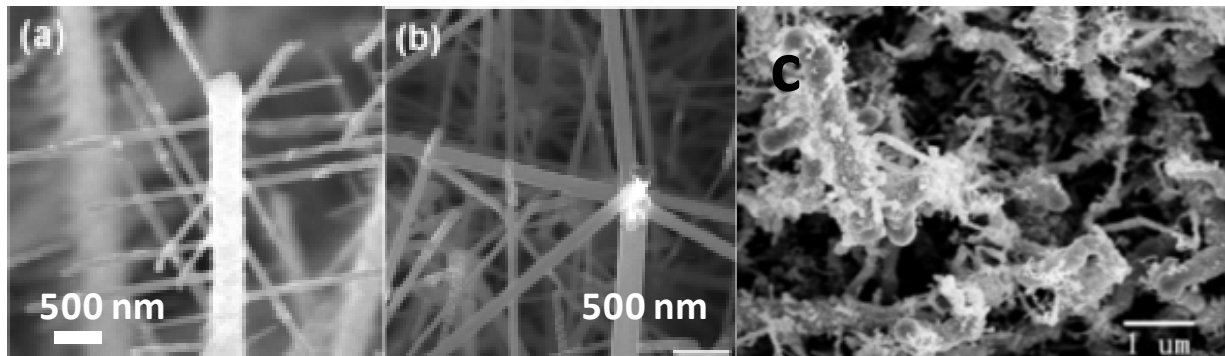


Figure II- 50: Images MEB montrant l'effet de la présence d'oxygène pendant le recuit pour la croissance des branches. (a) 5 minutes de recuit intermédiaire avec 10% de H₂ dans l'argon, suivis par 30 s de croissance de branches. Les branches semblent perpendiculaires au tronc. (b) 5 minutes de recuit intermédiaire suivis par 5 minutes de croissance de branches¹¹¹. De multiples nanofils ont poussés en haut du tronc mais aucune branche n'est visible le long de ces derniers comme en présence de H₂. (c) Nano-arbres poussés sous atmosphère oxygénée obtenus par fluctuation du flux de silane (fort/faible) ¹¹³.

Lors de cette thèse, deux méthodes de croissances des nano-arbres ont été étudiées: Croissance avec deux étapes CVD séparées par un second dépôt de catalyseur et croissance en seule

étape CVD avec un recuit intermédiaire. Dans les deux cas, l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des nano-arbres a été déterminée afin d'optimiser les procédés pour obtenir des nano-arbres denses et hyperbranchés. Les résultats seront présentés dans les paragraphes suivant.

B) Etude de la croissance de nano-arbres via deux croissances CVD

1) Croissances réalisées

L'influence de la morphologie des troncs (diamètres, longueur, densité) et de la nature du second dépôt de catalyseur d'or sur la morphologie des nano-arbres obtenus a été étudiée lors de cette étude.

Les croissances ont lieu sur des substrats très dopés n (111) ($N_d = 5.10^{18} \text{cm}^{-3}$ -taux de dopage, c.a.d. nombre d'atome de dopant par cm^3 de matière). Les conditions de croissances sont celles utilisées pour obtenir des nanostructures très dopées n (gaz dopant: phosphine).

Cette méthode de croissance est divisée en quatre étapes:

- Dépôt du catalyseur d'or pour la croissance des troncs (Nanofils)
- Croissance de nanofils servant de troncs
- Second dépôt de catalyseur d'or sur les nanofils
- Croissance de nanofils servant de branches

Une cinquième étape peut s'intercaler avant le second dépôt de catalyseur. Le catalyseur ayant servi pour la croissance des troncs peut être retiré à l'aide d'une solution d'IKI (mélange de KI et I_2) suivie d'une désoxydation par du HF.

Les différents troncs et dépôt d'or étudiés sont résumés dans le Tableau II- 2. Des colloïdes de 100 nm et 200 nm et un film d'or évaporé de 3nm ont été utilisés pour la croissance des troncs. Le second dépôt de catalyseur d'or a été réalisé en utilisant des colloïdes d'or de 10 nm, 20 nm, de l'or électrodéposé ou un film mince de 1 nm.

Tableau II- 2: Récapitulatif des croissances des nano-arbres via deux croissances CVD.

Troncs Second dépôt d'or	$\varnothing=100\text{nm},$ $L=20\mu\text{m}$	$\varnothing=200\text{nm},$ $L=20\mu\text{m}$	$\varnothing=200\text{nm},$ $L=20\mu\text{m}+\text{IKI}$	d3- $L=20\mu\text{m}$	d3- $L=50\mu\text{m}$
Col. 20 nm, $L=2\mu\text{m}$	X	X		X	X
Col. 20 nm, $L=10\mu\text{m}$				X	X
Col. 10 nm, $L=2\mu\text{m}$	X	X			
Electrodéposition, $L=2\mu\text{m}$	X	X	X	X	X
Film mince 1 nm, $L=2\mu\text{m}$	X	X	X	X	X

a) Croissance des troncs

Le dépôt des colloïdes et l'évaporation d'or ont été réalisés suivant le procédé décrit au Chapitre II-III-A. Les conditions de croissance des troncs sont différentes suivant la nature du catalyseur utilisé.

Pour les colloïdes de 100nm, la croissance est réalisée à 600°C, sous une pression totale de 3 Torr, avec un flux de silane de 40 sccm (standard cubic centimeters), de phosphine (0.2% PH₃ dans H₂) de 100 sccm, d'HCl de 100 sccm et de dihydrogène de 700 sccm^{70, 71}. Pour les colloïdes de 200 nm et le film mince d'or de 3 nm, la croissance a été réalisée à 650°C, sous une pression totale de 3 Torr avec un flux de silane de 40 sccm, de phosphine (0.2% PH₃ dans H₂) de 100 sccm, d'HCl de 100 sccm et de dihydrogène de 700 sccm comme gaz porteur^{70, 71}. La longueur des nanofils obtenus est proportionnelle à la durée de la croissance. Dans les deux conditions, la vitesse de croissance est d'environ 500 nm.min⁻¹.

b) Second dépôt de catalyseur d'or

Avant ce second dépôt de catalyseur d'or, la fine couche d'oxyde natif qui aurait pu se former après la croissance des troncs est enlevée avec une solution d'HF, 10%.

Comme pour le premier dépôt, les colloïdes sont déposés sur la surface à partir d'une solution aqueuse de colloïdes d'or avec une solution d'HF, 10% et le film mince d'or est évaporé dans le même évaporateur à effet joule. L'électrodéposition d'or est réalisée à partir d'une solution aqueuse composée d'AuCl₃ (2.10⁻² M) et d'HCl (1M) par une méthode de galvanostatique pulsée dans un montage à deux électrodes. La contre-électrode est en platine. Dans la cellule (faite maison) utilisée, seule une face du substrat de silicium est en contact avec l'électrolyte, l'autre est en contact avec le collecteur de courant. Ainsi, l'or ne se déposera que sur la face du substrat souhaitée. L'électrodéposition a été réalisée en conservant le catalyseur d'or issus de la première croissance en haut des nanofils. L'influence de sa présence a été étudiée sur les nanofils de 200 nm de diamètres. L'électrodéposition a été réalisée sur ces nanofils avec et sans or restant à leur sommet. L'or est retiré à l'aide d'une solution d'IKI (mélange de KI et I₂) suivie d'une désoxydation par du HF.

c) Croissance des branches

Quelque soit la nature du second catalyseur d'or utilisé, la croissance est réalisée à 600°C, sous une pression totale de 8 Torr, avec un flux de silane de 60 sccm, de phosphine (0.2% PH₃ dans H₂) de 50 sccm d'HCl de 100 sccm et de dihydrogène de 700 sccm comme gaz porteur pendant 10 minutes^{70, 71}. Des branches avec différentes longueurs ont été poussées à partir des colloïdes de 20 nm de diamètres en ajustant le temps de croissance.

La répartition de l'or sur les nanofils lors de l'électrodéposition et les morphologies des nanofils et nano-arbres sont vérifiées par MEB.

2) Focus sur l'électrodéposition d'or sur les nanofils de silicium

Lors de l'électrodéposition d'or sur les nanofils, la présence du premier catalyseur au sommet des nanofils a une influence majeure sur la répartition du dépôt. Quand le catalyseur est présent en haut des nanofils, l'électrodéposition a principalement lieu sur l'or présent au sommet des fils et sur le substrat de silicium mais par le long des nanofils. Il forme des agglomérats au sommet des nanofils. En effet, l'électrodéposition d'or est plus rapide sur l'or que sur le silicium¹¹⁹. Quand l'or n'est plus présent en haut des nanofils, l'électrodéposition a principalement lieu sur le substrat de silicium et le long des nanofils. (Figure II- 51)

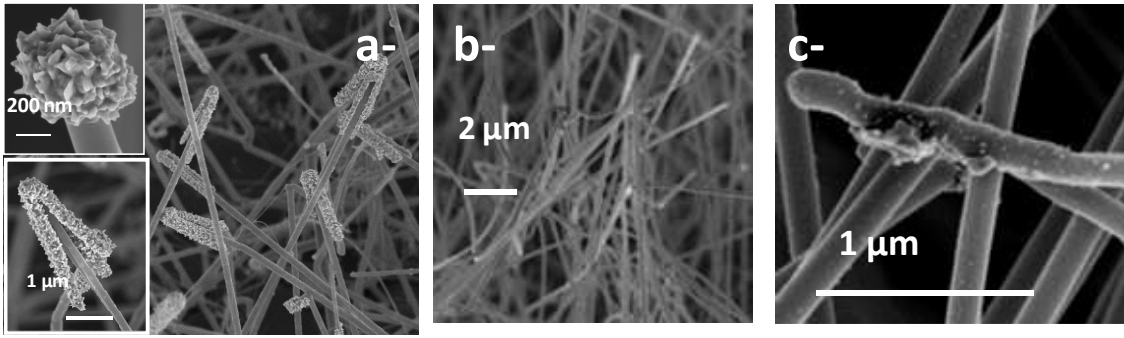


Figure II- 51: Images MEB des nanofils de 200nm de diamètres et 20 µm de longueur après électrodéposition de l'or, (a) sans enlever le catalyseur d'or en haut des troncs, (b-c) en enlevant le catalyseur d'or préalablement

3) Morphologie des nanostructures obtenues

a) Croissance des nanofils (troncs)

Les nanofils poussés à partir des colloïdes de 100 nm de diamètre ont des diamètres de 110 nm \pm 10 nm, des longueurs de 21 µm \pm 1 µm et une densité de 5. 10⁷ \pm 3. 10⁶ nanofils par cm². (Figure II- 52-A-a)

Les nanofils poussés à partir des colloïdes de 200 nm de diamètre ont des diamètres de 210 nm \pm 15 nm, des longueurs de 21 µm \pm 1 µm et une densité de 3. 10⁷ \pm 3. 10⁶ nanofils par cm² et leur sommet est courbé. (Figure II- 52-B-a)

Les nanofils poussés à partir du film d'or évaporé de 3 nm ont une densité de 3.10⁹ \pm 2.10⁸ nanofils par cm², des diamètres compris entre 20 nm et 500 nm, principalement autour de 50-100 nm. Deux longueurs de ces nanofils ont été réalisées. Des nanofils de 22 µm \pm 1 µm et de 52 µm \pm 2 µm de long sont obtenus avec une croissance de respectivement 44 minutes et de 1h28 (Figure II- 53-A-a et Figure II- 53-B-a). Ces nanofils sont très longs et se courbent sous leur propre poids. Sur les images MEB, l'électrode ressemble à "un champ d'herbes folles". Ces derniers troncs seront appelés d3-20µm et d3-50µm dans le reste de la discussion. Le taux de dopage des nanofils est de 4.10¹⁹ cm⁻³ pour tous les nanofils^{70,71}.

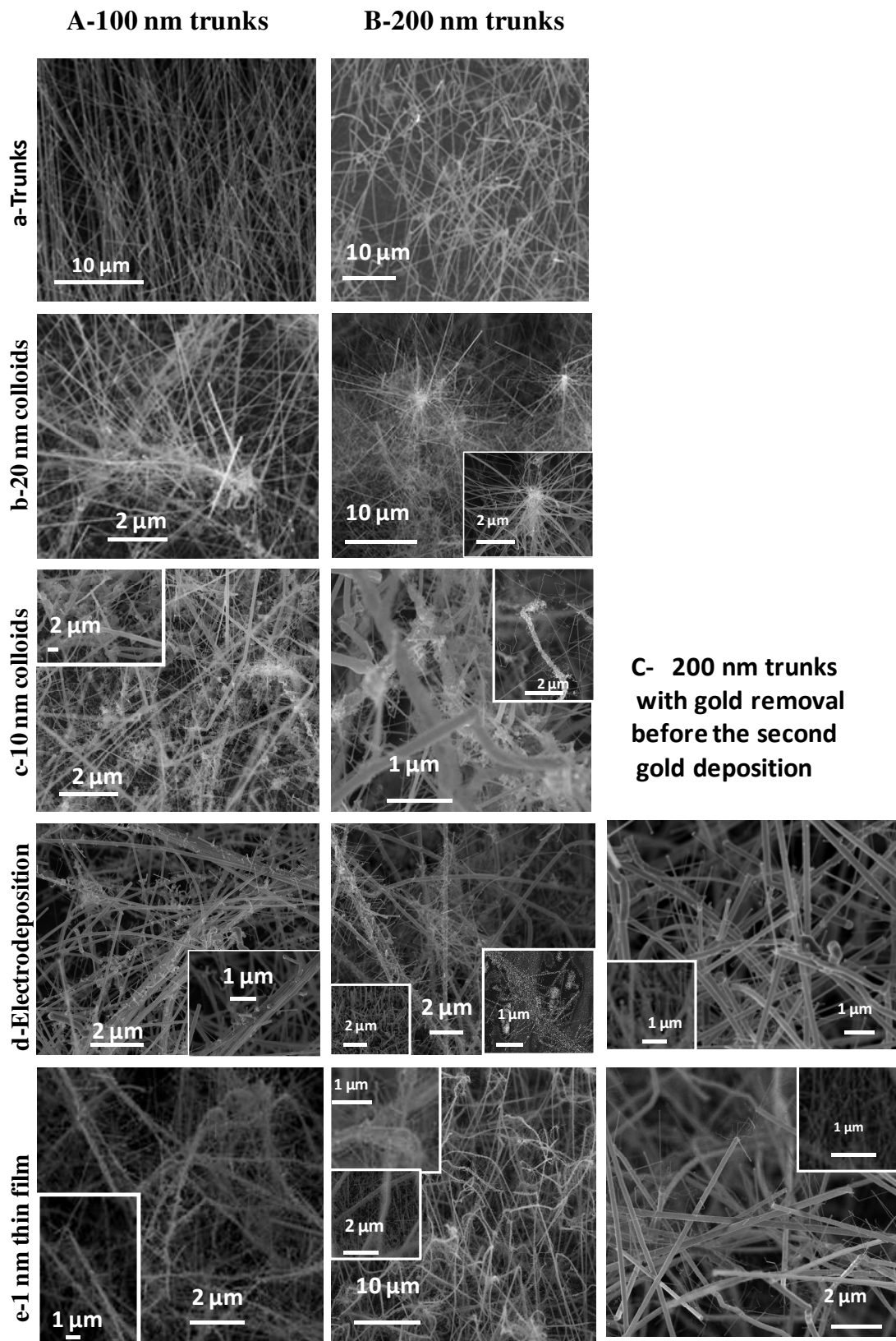


Figure II- 52: Images MEB des nanofils de silicium avant et après la croissance des branches avec plusieurs méthodes pour le second dépôt d'or. Colonne A: Nanofils de silicium de 100 nm de diamètre et 20 μm de longueur. Colonne B: Nanofils de silicium de 200 nm de diamètres et 20 μm de longueur. Colonne C: Nanofils de silicium de 200 nm de diamètre et 20 μm de longueur en enlevant le premier catalyseur d'or avant le second dépôt d'or.

b) Croissance des branches (nano-arbres)

Les images MEB des nano-arbres obtenus via les différentes combinaisons de techniques sont reportés Figure II- 52 et Figure II- 53. Quelque soit la nature du second catalyseur d'or utilisé, les troncs ont re-poussés pendant la croissance des branches quand le premier catalyseur d'or est laissé en haut des nanofils.

La nature du second catalyseur d'or influence la morphologie des nano-arbres de silicium.

L'utilisation des colloïdes de 10 nm de diamètre mène à de très petites branches denses ($\varnothing \approx 10\text{-}20\text{nm}$, $L \approx 1\mu\text{m}$), principalement localisées sur les nanofils penchés. Peu de nanofils ont poussés sur le substrat. (Figure II- 52-A-c et Figure II- 52-B-c)

Pour les colloïdes de 20 nm, la durée de la croissance des branches a été fixée en vu d'obtenir des branches de 10 μm . Quelque soit la nature du tronc utilisé, de beaux nano-arbres sont obtenus. Les branches ($\varnothing \approx 40\text{-}60\text{nm}$, $L \approx 10\mu\text{m}$) sont principalement localisées en haut des troncs (Figure II- 52-b et Figure II- 53-b). Leurs diamètres plus larges qu'attendu indiquent que les branches ont poussées non seulement à partir des colloïdes de 20 nm mais aussi à partir du premier catalyseur d'or qui a coulé le long des nanofils au début de la croissance des nano-arbres¹¹¹. L'absence de re-croissance des troncs le confirme. De nombreux nouveaux nanofils ont poussés sur le substrat entre les troncs de 100 nm et 200 nm de diamètre ($\varnothing \approx 50\text{-}70\text{nm}$, $L \approx 10\mu\text{m}$). (Figure II- 52-A-b et Figure II- 52-B-b) Le tapis de nanofils petits ($\varnothing \approx 25\text{nm}$, $L \approx 1\mu\text{m}$) et longs ($\varnothing \approx 50\text{nm}$, $L \approx 10\mu\text{m}$) sur le réseau des troncs d3-50 μm met en évidence que les colloïdes se sont principalement déposés sur sa surface. La solution de colloïdes doit avoir des difficultés à le pénétrer (Figure II- 53-A-b et Figure II- 53-B-b). Des branches de 2 μm ont aussi été poussées sur les troncs d3-20 μm et d3-50 μm (Figure II- 53-A-c et Figure II- 53-B-c). Les nano-arbres résultants ont des morphologies similaires aux précédents mais avec des longueurs de branches plus petites ($\varnothing \approx 40\text{-}80\text{nm}$, $L \approx 2\mu\text{m}$).

L'or électrodéposé sur les nanofils ayant conservé le premier catalyseur d'or permet d'obtenir des branches denses ($\varnothing \approx 50\text{-}70\text{nm}$, $L \approx 1.9\mu\text{m}$) sur les troncs de 200nm, d3-20 μm et d3-50 μm et seulement de rares branches ($\varnothing \approx 50\text{-}70\text{nm}$, $L \approx 1.2\mu\text{m}$) sur les troncs de 100 nm. (Figure II- 52-d et Figure II- 53-d) Au contraire, seulement quelques branches ont été obtenues sur les troncs quand le premier catalyseur d'or est retiré avant l'électrodéposition (Figure II- 52-C). Dans les deux cas, beaucoup de nanofils ont poussés sur le substrat entre les troncs de 200 nm ($\varnothing \approx 50\text{-}70\text{nm}$, $L \approx 1.9\mu\text{m}$) (Figure II- 52-B-d et Figure II- 52-C-d). Pour les troncs d3-20 μm et d3-50 μm , les branches sont principalement localisées à la surface du réseau de nanofils et y crée un tapis de nanofils (Figure II- 53-A-d et Figure II- 53-B-d). La solution d'électrodéposition doit avoir du mal à mouiller l'ensemble du réseau des troncs et donc, l'or se dépose principalement sur sa surface.

L'utilisation du film mince de 1 nm d'or évaporé conduit à l'obtention de branches denses ($\varnothing \approx 25\text{-}70\text{nm}$, $L \approx 2\mu\text{m}$), en particulier pour les nano-arbres avec les troncs d3-20 μm et d3-50 μm (Figure II- 52-e et Figure II- 53-e). De nombreux nouveaux nanofils ont poussés sur le substrat entre les troncs de 100 nm et de 200 nm de diamètre (Figure II- 52-A-e et Figure II- 52-B-e). Peu de troncs présentent une re-croissance. Le premier catalyseur d'or doit avoir coulé le long des nanofils et participer à la croissance des branches. Quand l'or est enlevé du haut des nanofils avant l'évaporation, les nouveaux nanofils poussent principalement sur le substrat et seulement quelques branches sont obtenues sur le tronc (Figure II- 52-C-e). Comme pour l'électrodéposition, les branches créent un tapis dense de nanofils sur la surface du réseau des troncs d3-20 μm et d3-50 μm . En effet, il est si dense que l'or évaporé peut seulement atteindre leur surface et pas le pénétrer (Figure II- 53-A-e et Figure II- 53-B-e).

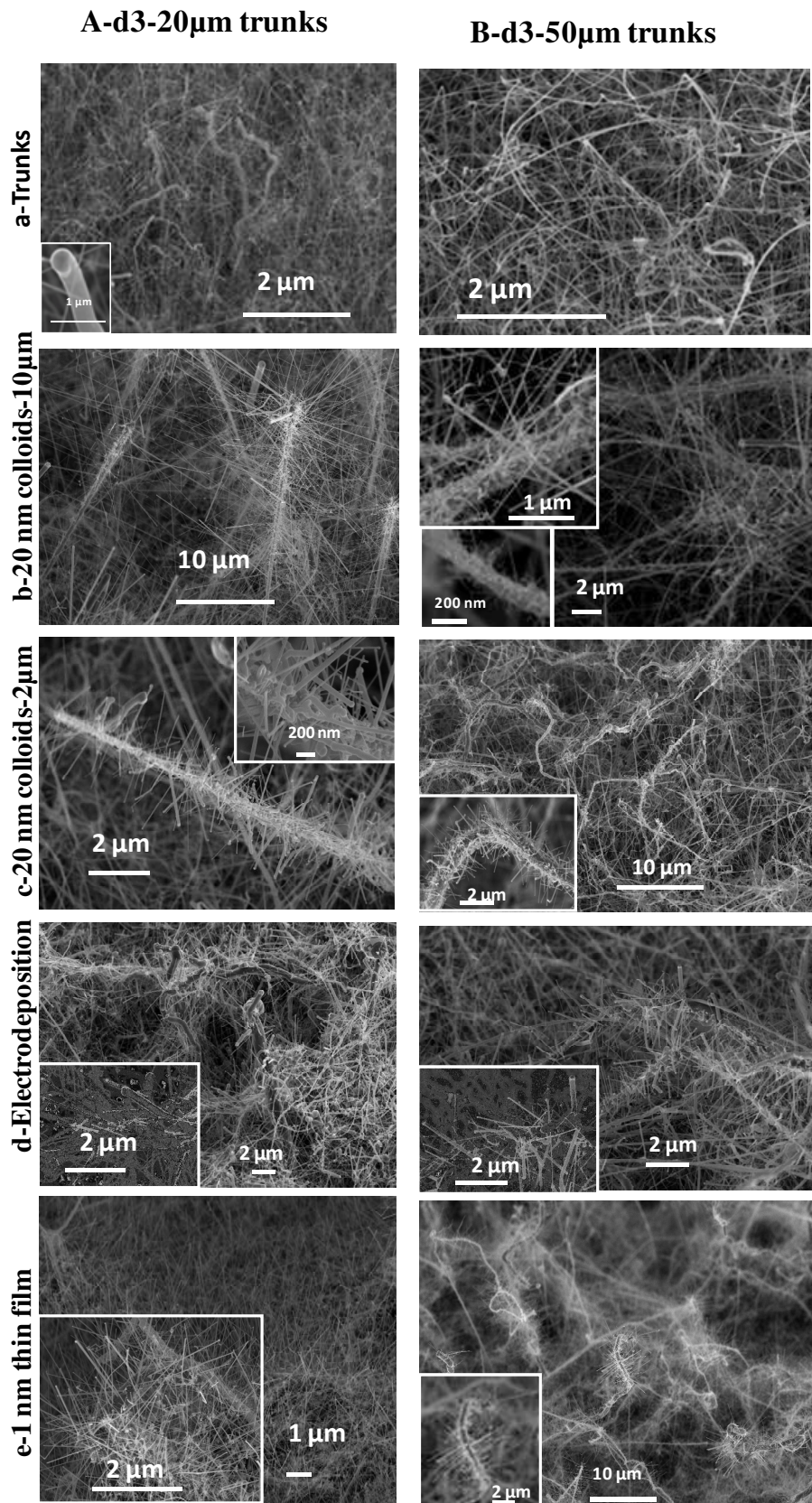


Figure II- 53: Images MEB des nanofils de silicium avant et après la croissance des branches avec plusieurs méthodes pour le second dépôt d'or. Colonne A: Nanofils de silicium de 20-500 nm de diamètre et 22 μ m de longueur-appelés troncs d3-20 μ m. Colonne B: Nanofils de silicium de 20-500 nm de diamètres et 52 μ m de longueur-appelés d3-50 μ m

Conclusion-IV-B

Des nano-arbres denses et hyperbranchés ont été obtenus via ce procédé en 3 étapes (deux croissances CVD séparées par un second dépôt de catalyseur d'or). La conservation du premier catalyseur d'or en haut des nanofils permet d'obtenir plus de branches. Quelque soit la morphologie des troncs, l'or électrodéposé et évaporé permettent d'obtenir des nano-arbres plus branchés que lors de l'utilisation des solutions de colloïdes¹⁰⁵. Les branches sont principalement localisées en haut des troncs ou en surface de leur réseau. Cette localisation préférentielle a aussi été observée quand les nano-arbres sont réalisés via une seule croissance CVD avec un recuit entre la croissance des troncs et des branches¹¹⁰. La principale différence entre ces deux méthodes (croissance via deux étapes CVD avec un second dépôt d'or et croissance via une seule étape CVD et un recuit inter-croissance) est observée quand les troncs sont denses et longs. En effet, le réseau des troncs devient si dense que le second catalyseur d'or ne peut pas y pénétrer. Les branches ne poussent donc plus le long des troncs mais créent un tapis de nanofils sur sa surface.

Cette méthode permet de contrôler facilement la morphologie des nano-arbres, mais le substrat peut-être contaminé lors des différentes étapes de transfert. Nous avons donc décidé d'élaborer aussi les nano-arbres fortement dopés en utilisant une seule étape de croissance CVD avec un recuit intermédiaire afin d'éviter ces contaminations.

C) Etude de la croissance des nano-arbres en une étape de croissance CVD

Le but de ces études est de déterminer les conditions optimales de croissance pour obtenir des nano-arbres dopés hyperbranchés (c.a.d. de nombreuses branches tout le long des troncs), longs et denses. Pour cela, il faut que les troncs soient denses et longs et que l'or puisse se répartir tout le long des nanofils soit lors de la croissance des troncs ou lors du recuit intermédiaire. Contrairement à la méthode développée au paragraphe précédent, de nombreux paramètres de croissance influence la morphologie des nano-arbres. L'effet de chacun a donc été étudié et quantifié.

Dans un premier temps, les différents paramètres de la croissance influençant la morphologie des nano-arbres finaux ont été identifiés et optimisés pour des nano-arbres courts puis nous avons commencé à les extrapoler pour des nano-arbres plus longs.

1) Influence des paramètres de croissance sur la morphologie de nano-arbres

L'étude de l'influence des paramètres de croissances a été réalisée pour des nano-arbres courts ($L \approx 10-15 \mu\text{m}$). Toutes les croissances sont réalisées en dopant fortement les nanostructures (dopage de type n- $\text{pPH}_3/\text{pSiH}_4 = 4.10^{-3}$). Le dopage étant identique pour toutes les croissances réalisées, il ne sera plus mentionné lors de la discussion de l'influence des paramètres du procédé sur la morphologie des nano-arbres obtenus.

Pour cette étude, la croissance des nano-arbres est divisée en 5 étapes:

- Etape 1: recuit pré-croissance
- Etape 2 et 3: croissance des nanofils, c.a.d. les troncs
- Etape 4: recuit, permettant la migration de l'or le long des troncs
- Etape 5: croissance des branches

Certaines croissances ont été arrêtées avant la croissance des branches afin de mieux voir la répartition de l'or le long des nanofils suite au recuit intermédiaire et de voir si des branches avaient déjà poussées lors de la croissance des troncs.

Les différents paramètres pouvant influencés la morphologie des nano-arbres à chaque étape sont:

- la température (notée T) - °C
- la durée (notée R s'il s'agit d'un recuit ou C s'il s'agit d'une croissance) - min
- le flux d'HCl (noté H) – sccm
- le flux de silane (noté S) - sccm

L'indice associé à ces paramètres indique l'étape de croissance correspondante.

Cette nomenclature (pour les paramètres clés) est rappelée sur le schéma-Figure II- 54.

Des premiers essais ont permis de déterminer les paramètres clés influençant la morphologie des troncs, la morphologie et la répartition des branches le long des troncs. Dans tous les cas, la durée des croissances (C2-C3 et C5) n'influencent que la longueur des troncs et des branches. Elles ne seront donc pas détaillées lors de cette étude. Les autres paramètres peuvent influencer plusieurs aspects de la morphologie des troncs et ce de manière conjointe.

La morphologie des troncs est déterminée par les conditions de croissance utilisées dans les étapes 1, 2 et 3 et celle des branches par celle des étapes 2 à 5. Dans un premier temps, l'influence

des paramètres de croissance sur la morphologie des troncs sera expliquée puis celle sur la croissance des branches. L'ensemble des conditions de croissances étudiées sont récapitulé dans le tableau en annexe 4.

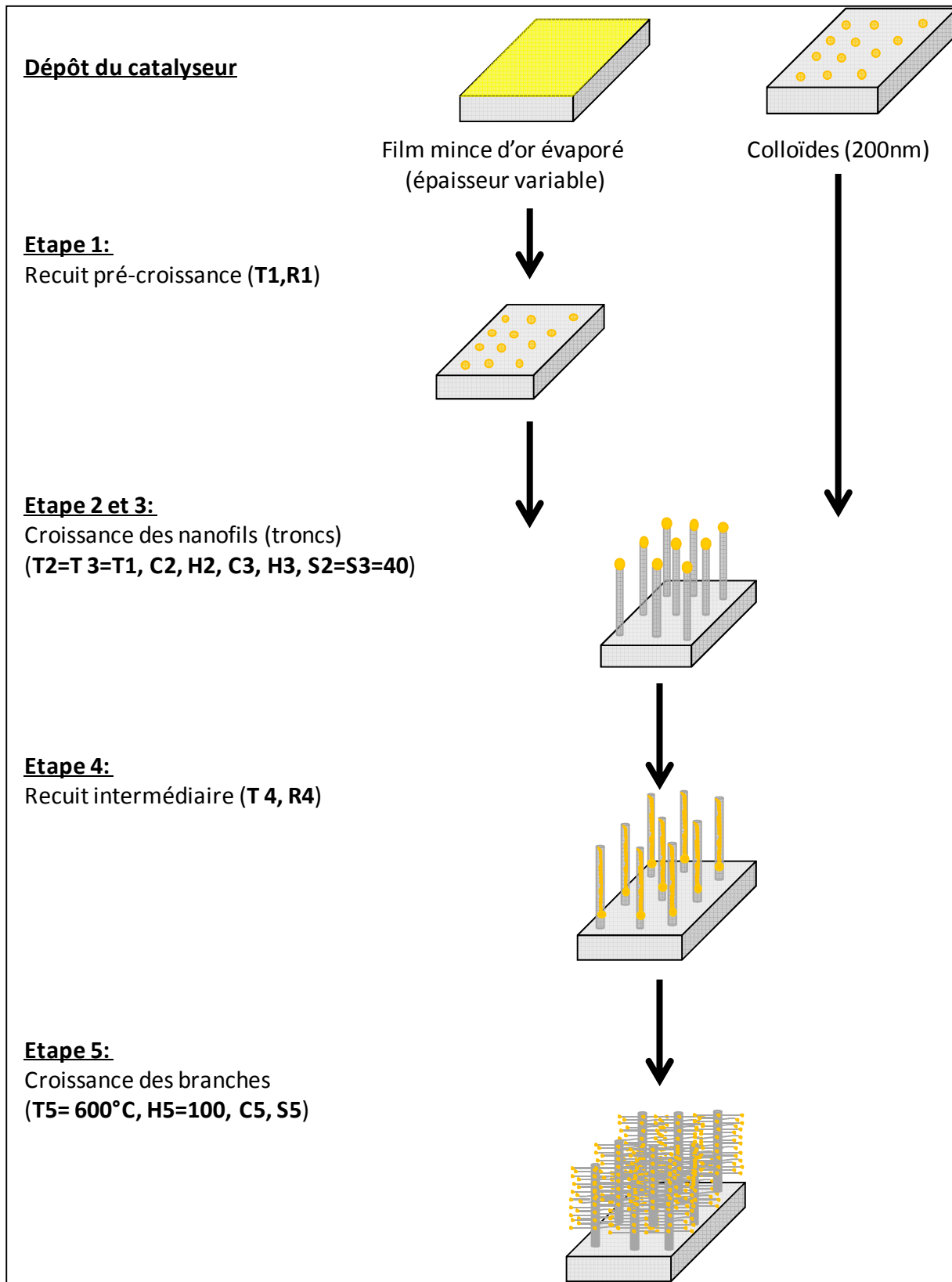


Figure II- 54: Schéma de la croissance des nano-arbres de silicium via une seule croissance CVD.

a) Influences sur la morphologie des troncs

Les principaux paramètres influençant la morphologie des troncs sont le catalyseur utilisé, la température (T_1) et la durée (R_1) du recuit pré-croissance, la température ($T_2=T_3=T_1$) et les flux d'HCl (H_2 et H_3) utilisés pendant la croissance. Comme pour la croissance des nanofils décrite précédemment, leur longueur est contrôlée par la durée de la croissance et la pression partielle de silane injecté.

i) Effet du catalyseur

L'effet du catalyseur a été étudié en utilisant différents types de catalyseurs lors d'une même croissance. L'effet du choix entre colloïdes (de 200 nm) et or évaporé est étudié sur les échantillons issus de la recette P0202 ($T_1=650$ °C, $R_1=0$, $C_2=22$, $H_2=100$ → 0, $C_5=8$, $S_5=100$) et l'effet de l'épaisseur du catalyseur d'or ($e=4$ nm et $e=8$ nm) sur ceux issus de la croissance P0253 ($T_1=700$ °C, $R_1=20$, $C_2=15$, $H_2=0$, $T_4=750$, $R_4=60$). Les images MEB des nanofils obtenues sont représentées Figure II- 56.

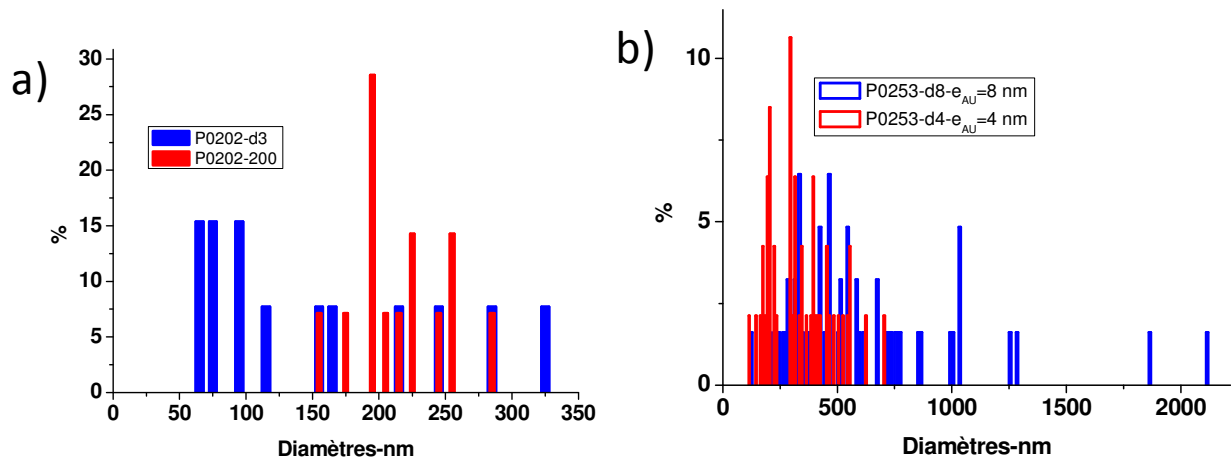


Figure II- 55: Répartition du diamètre de nanofils poussés lors de la même croissance CVD avec différents types de catalyseurs. (a) Comparaison du type de catalyseur (colloïdes de 200 nm ou film mince de 3 nm). (b) Comparaison de l'épaisseur du film mince d'or (4 nm ou 8 nm).

Comme vu précédemment (Chapitre II-IV), les nanofils sont plus denses quand le catalyseur est un film mince d'or évaporé mais ils ont une plus grande dispersion en diamètre. Les nanofils P0202-200 ont des diamètres compris entre 160 et 290 nm avec une valeur moyenne et médiane de 216 nm. Les nanofils P0202-d3 (film mince de 3 nm) ont des diamètres compris entre 65 et 330 nm avec une valeur moyenne de 152 nm et une valeur médiane de 102 nm (Figure II- 55). Par ailleurs, pour des mêmes conditions de croissance, ces derniers permettent plus facilement d'avoir des branches (Figure II- 56). Contrairement aux nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 3 nm d'épaisseur, ceux obtenus à partir de colloïdes de 200 nm n'ont que des branches très fine, courtes et peu denses.

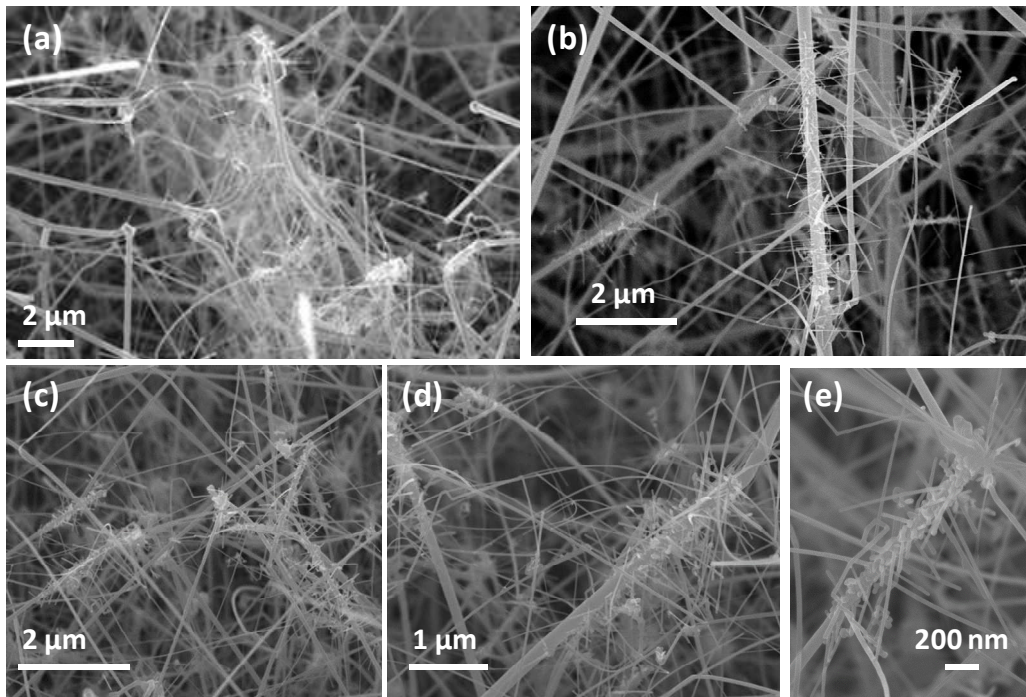


Figure II- 56: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus via la croissance P0202 à partir (a-b) de colloïdes de 200 nm ou (c-d-e) d'un film mince d'or épais de 3 nm après la croissance des branches (étape 5).

Pour des mêmes conditions de croissance, plus le film mince d'or sera épais, plus le diamètre moyen des nanofils sera élevé (Figure II- 57). Les nanofils P0253-d4 (issus d'un film mince de 4 nm) ont des diamètres compris entre 140 et 703 nm avec une valeur moyenne de 341 nm et une valeur médiane de 313 nm. Les nanofils P0253-d8 (issus d'un film mince de 8 nm) ont des diamètres compris entre 120 et 2120 nm avec une valeur moyenne de 586 nm et une valeur médiane de 465 nm (Figure II- 55).

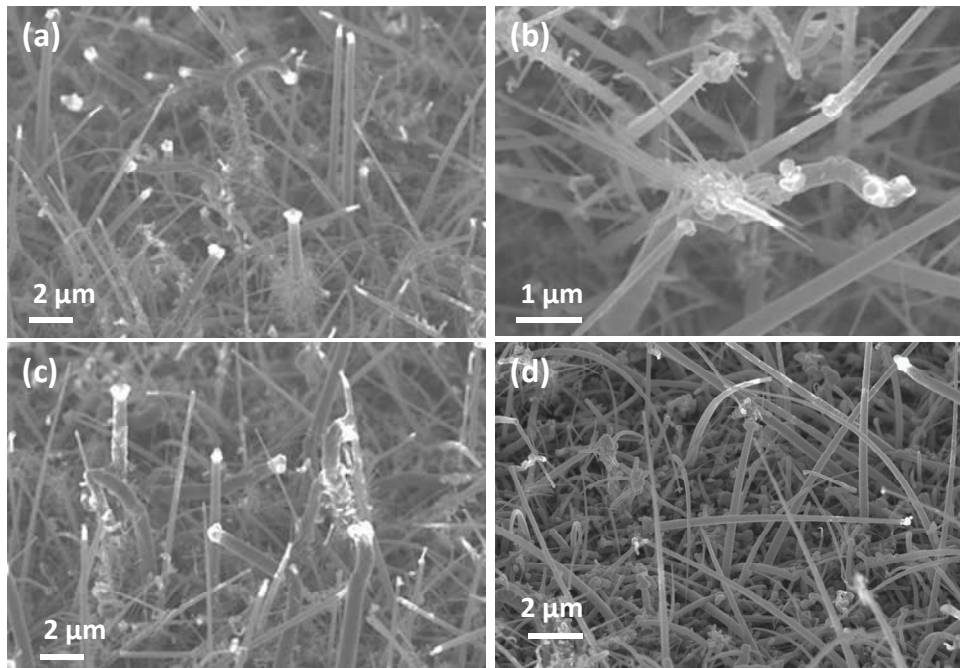


Figure II- 57: Images MEB à 45° des nanofils obtenus via la croissance P0253 à partir d'un film mince d'or de (a-b) 4 nm et (c-d) 8 nm avant la croissance des branches (étape 4).

Par la suite, la croissance des nano-arbres sera développée à partir de films minces d'or évaporé.

ii) Effet du recuit avant la croissance

Le recuit pré-croissance influence le diamètre et la répartition en diamètre des nanofils.

L'effet du recuit pré-croissance de croissance a été étudié en effectuant plusieurs croissances à partir d'un film mince d'or de 4 nm avec les mêmes températures et les mêmes flux de silane ($T_1 = T_2 = T_3 = 650\text{ °C}$ ou 700 °C , $H_2 = 100 \rightarrow 20$, $H_3 = 20$) mais avec des temps de recuit et de croissance différents (Croissances P0216, P0221, P0226, P0227, P0251, P0239, P0232, P0246)-(voir tableau en annexe 4). La température du recuit est la même que celle utilisée pendant la croissance des troncs.

Lors d'une catalyse via à un film mince d'or, un recuit avant l'injection de silane permet d'obtenir une répartition en diamètre des nanofils plus homogène. Comme décrit au chapitre II-II, l'homogénéité en diamètre augmente avec le temps de recuit (Figure II- 58). Mais, contrairement à ce qui avait été observé par F. Oehler, le diamètre moyen des nanofils diminue. Cette différence pourrait être due à la différence de quantité d'HCl utilisée pendant la croissance. L'influence de cette dernière sera détaillée au Chapitre II-IV-C-a-iv et b-iii.

A 650 °C , le diamètre médian des nanofils diminue de 181 nm sans recuit à 131 nm avec un recuit de 5 min et à 94 nm avec un recuit de 15 min. De même, à 700 °C , le diamètre médian des nanofils diminue de 240 nm un recuit de 15 min à 224 nm avec un recuit de 20 min.

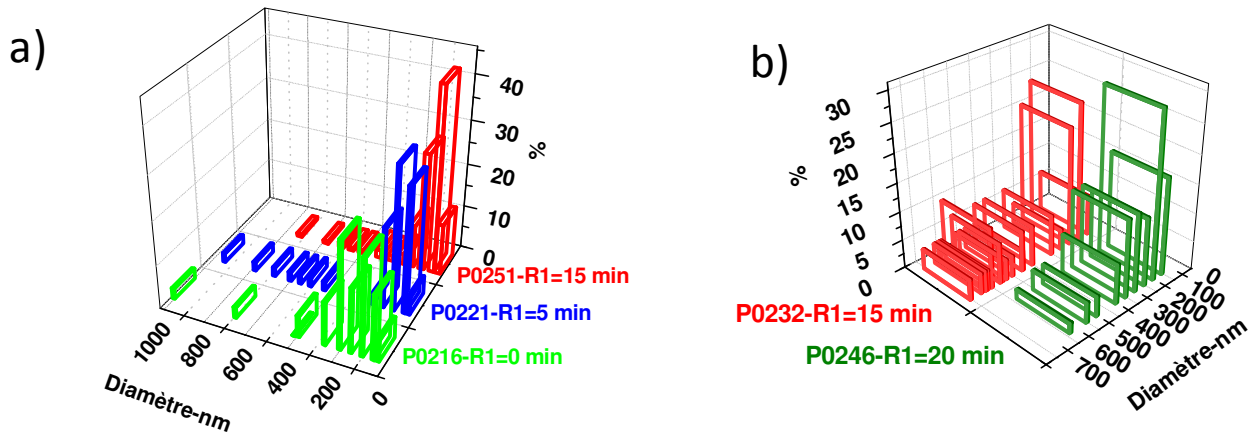


Figure II- 58: Diagrammes de répartition des diamètres des nanofils suivant la durée (R1) et la température ($T_1=T_2=T_3$) du recuit pré-croissance. (a) Diamètres des nanofils pour une croissance à $T_1=T_2=T_3=650\text{ °C}$. (b) Diamètres des nanofils pour une croissance à $T_1=T_2=T_3=700\text{ °C}$.

Par la suite, un recuit à la température de croissance sera toujours effectué avant de commencer la croissance des troncs (pendant 15 minutes à 650 °C ou pendant 20 minutes à 700 °C).

iii) Effet de la température de croissance

L'effet de température de croissance a été étudié en effectuant deux croissances à partir d'un film mince d'or de 4 nm dans les mêmes conditions ($T_1=T_2=T_3$ =variable, $R_1=15$, $C_2=5$, $H_2=100 \rightarrow 20$, $H_3=20$, $C_3=10$, $T_4=T_1$, $R_4=20$) mais avec des températures différentes. Les échantillons obtenus sont respectivement appelés P0231 et P0232 pour les croissances à 650°C et 700°C.

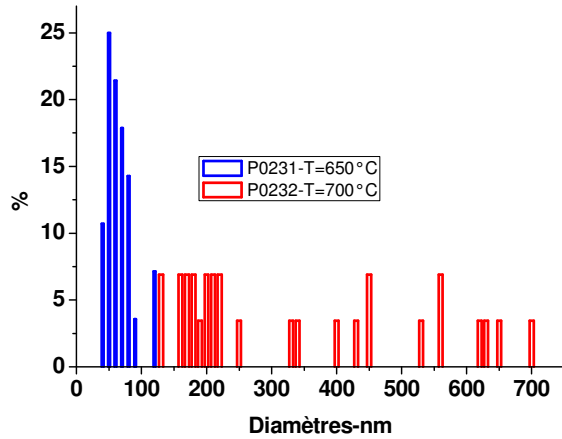


Figure II- 59: Diagramme de répartition des diamètres des nanofils suivant la température ($T_1=T_2=T_3$) de la croissance des nanofils.

Les nanofils P0231 ont des diamètres compris entre 40 et 120 nm avec une valeur moyenne de 69 nm et une valeur médiane de 64 nm. Les nanofils P0232 ont des diamètres compris entre 130 et 710 nm avec une valeur moyenne de 342 nm et une valeur médiane de 239 nm (Figure II-59).

Pour une même épaisseur d'or évaporé, les nanofils obtenus seront plus larges quand la température de croissance est plus élevée. Ainsi, le diamètre moyen des nanofils peut être modulé. Ainsi, pour un film mince de 4nm, une croissance à 650°C conduira à des diamètres autour de [50-200] nm avec un maximum autour de 70 nm et une croissance à 700°C à des diamètres [150-800] nm avec un maximum autour de 200 nm (Figure II- 60).

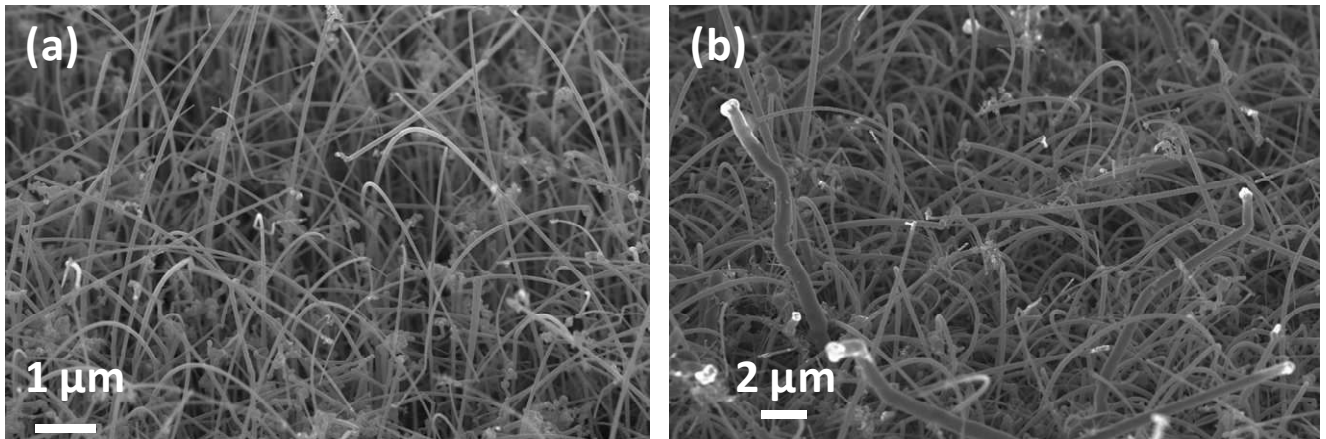


Figure II- 60: Images MEB à 45° des nanofils obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à (a) 650 °C et (b) 700°C avant la croissance des branches (étape 4).

Par la suite, les effets des paramètres seront discutés en séparant ces deux gammes de nanofils.

iv) Effet de la quantité d'HCl

Comme expliqué précédemment (Chapitre II-II-B), l'introduction d'HCl pendant la croissance des nanofils permet la croissance de nanofils de plus petits diamètres, un meilleur contrôle de leur dopage et de leur surface mais entraîne aussi une limitation de la migration de l'or le long de ces derniers. La surface est notamment passivée par des liaisons Si-Cl. Or, les gouttelettes provenant de la migration de l'or pendant la croissance des nanofils peuvent aussi servir de catalyseur pour la croissance des branches. Un compromis entre une morphologie correcte des troncs et une longue migration de l'or le long de ces derniers doit donc être trouvée. Seul l'effet de la quantité d'HCl sur la morphologie des troncs est décrit dans ce paragraphe. Son effet sur la migration de l'or le long des troncs sera décrit dans les paragraphes dédiés à la croissance des branches ci-dessous.

L'effet du flux d'HCl a été étudié en séparant les deux gammes de diamètres des nanofils mentionnées précédemment. L'effet du flux d'HCl pendant la croissance a été étudié en effectuant plusieurs croissances dans les mêmes conditions à partir d'un film mince d'or de 4 nm à 650°C ($T_1=T_2=T_3$, $R_1=15$, $C_2=5$, H_2 =variable, H_3 =variable, $C_3=10$) et 700°C ($T_1=T_2=T_3$, $R_1=20$, $C_2=5$, H_2 =variable, H_3 =variable, $C_3=10$). (voir tableau en annexe 4)

Comme mentionné dans l'état de l'art sur la croissance des nanofils, l'effet de la diminution de la quantité d'HCl sur la morphologie des troncs n'est pas le même suivant leur gamme de diamètres^{74,72,110}. En effet, l'ajout d'HCl permet la croissance de nanofils de plus petits diamètres.

Pour les croissances réalisées à 650 °C, la diminution de la quantité d'HCl pendant la croissance conduit à l'apparition de nanofils de plus gros diamètres. Des nanofils de 600 nm de diamètres sont présents lorsque le flux d'HCl est diminué pendant la croissance de 100 sccm à 20 sccm ou 10 sccm au lieu de 250 nm avec un flux maintenu à 100. Le diamètre moyen et médian des nanofils est similaire (environ 120 nm) tant que l'injection d'HCl est maintenue et ce quelque soit la quantité. Quand le flux d'HCl est coupé, le diamètre moyen des nanofils augmente autour de 220 nm et le diamètre minimal des nanofils augmente d'environ 25 nm à 160 nm (Figure II- 61).

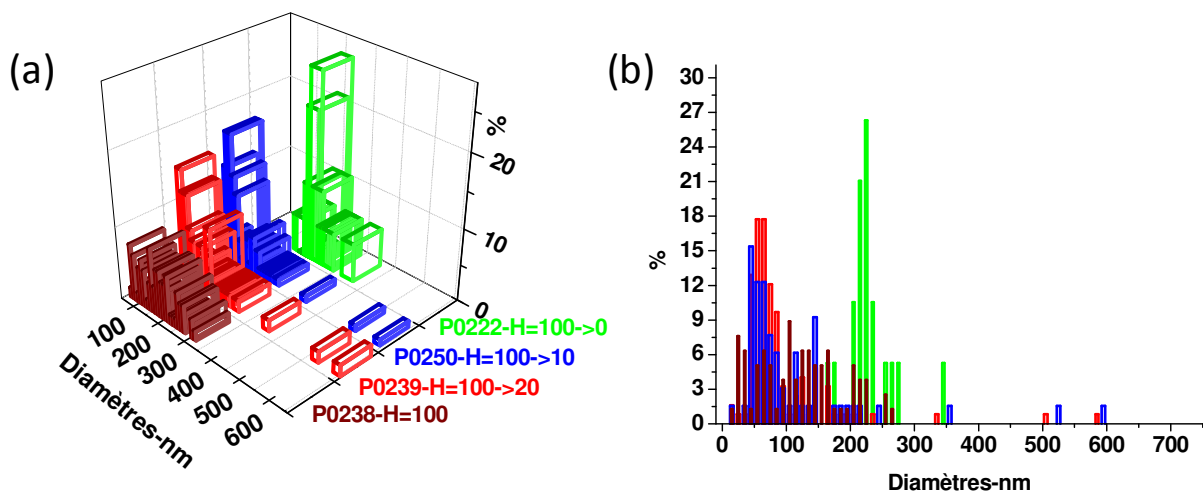


Figure II- 61: Diagrammes de répartition des diamètres des nanofils suivant le flux d'HCl injecté pendant la croissance des nanofils (H_1 et H_2) à 650°C ($=T_1=T_2=T_3$) après un recuit pré-croissance de 15 minutes.

Quand le flux d'HCl utilisé est faible, des bulbes de silicium se forment en haut des nanofils, la croissance des nanofils devient instable. Ces nanofils auront donc une longueur limitée. Cet aspect a été étudié en détail par F. Oehler et F. Dhalluin et présenté au Chapitre II-II-B. Quand le flux d'HCl est diminué jusqu'à son arrêt, les nanofils sont plus courts et ne présentent pas de goutte d'or en haut. Seuls quelques uns, regroupés en touffe sont plus longs. (Figure II- 63)

De même, pour les croissances réalisées à 700 °C, la coupure de l'injection d'HCl entraine la formation de nanofils de plus gros diamètres. Toutefois, l'injection d'HCl au début de la croissance n'influe pas sur le diamètre moyen des nanofils obtenus. Le diamètre moyen et médian des nanofils augmente de 220 nm (pour un flux d'HCl de 100 sccm jusqu'à 20 sccm) à 310 nm (pour un flux d'HCl de 100 sccm jusqu'à 0 sccm ou directement nul)-(Figure II- 62).

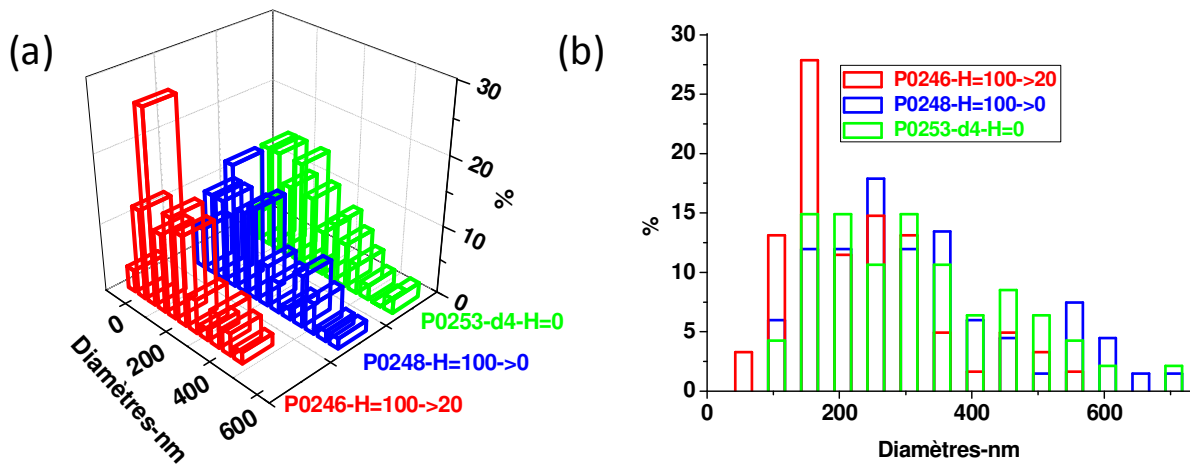


Figure II- 62: Diagrammes de répartition des diamètres des nanofils suivant le flux d'HCl injecté pendant la croissance des nanofils (H1 et H2) à 700°C (=T1=T2=T3) après un recuit pré-croissance de 20 minutes.

Des petites branches peuvent déjà être observées sur certains troncs quand le flux d'HCl utilisé est faible (Figure II- 64). Elles ont poussées pendant la croissance des troncs. Les particules d'or diffusées le long des nanofils doivent être assez larges pour permettre la croissance de branches sous les conditions de croissance des troncs. Cet effet a déjà été observé par Kawashima et al¹⁰⁹.

Quelque soit la température utilisée, le diamètre des nanofils diminue au cours de la croissance quand le flux d'HCl est plus faible. Les nanofils obtenus sont donc plus larges en bas qu'en haut. (Figure II- 64) De plus, la rugosité des nanofils augmente quand le flux d'HCl diminue. La croissance des nanofils est moins déstabilisée lors de la diminution du flux d'HCl quand elle est réalisée à 700°C. En effet, l'augmentation de la température entraine une augmentation du diamètre des nanofils qui sont moins sensibles à une variation du flux d'HCl utilisé^{72, 71}.

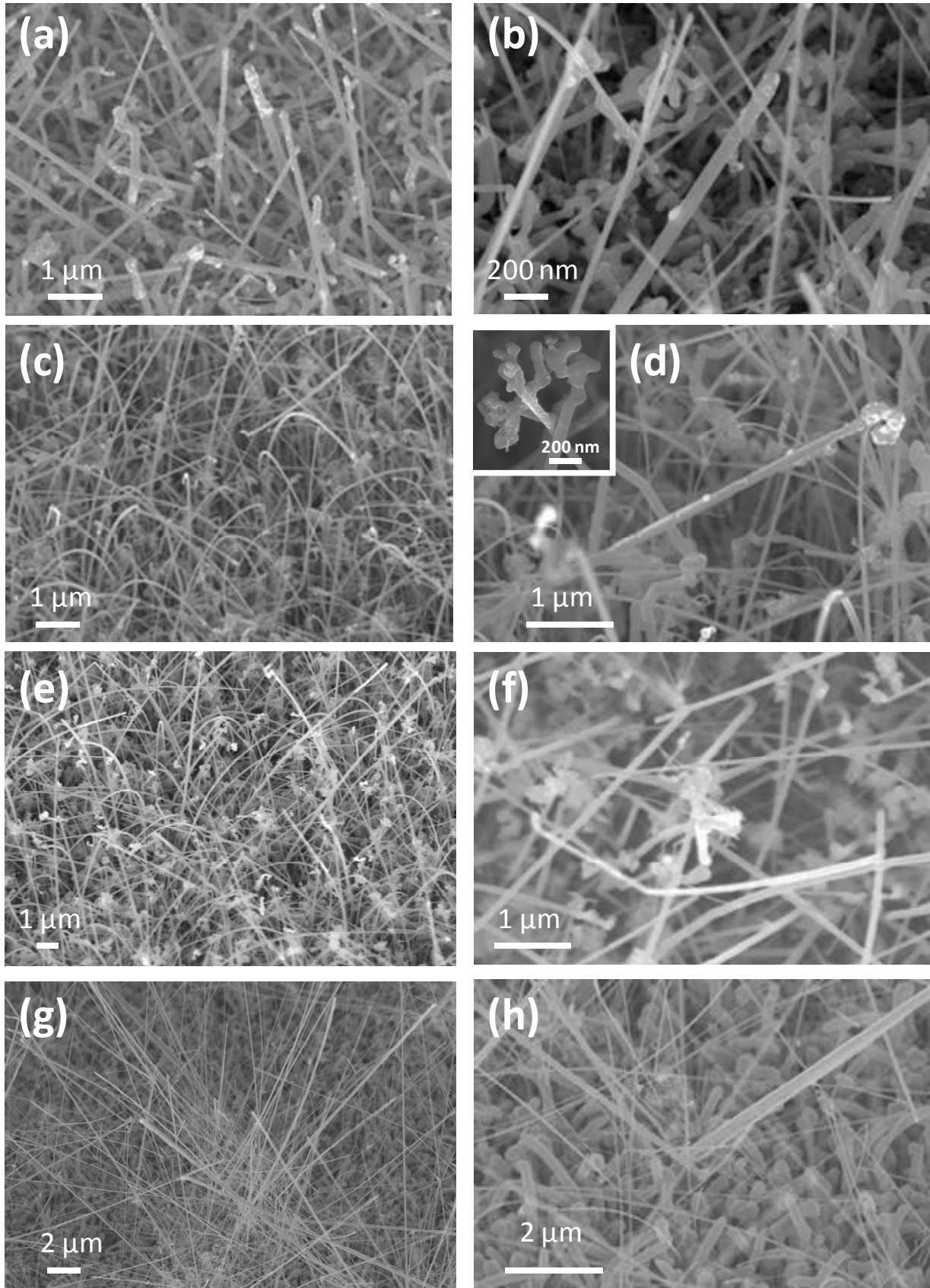


Figure II- 63: Images MEB à 45° des nanofils obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 650 °C avec différents flux d'HCl avant la croissance des branches (étape 4). (a-b) $H1=H2=100$ (P0238), (c-d) $H1=100 \rightarrow 20$, $H2=20$ (c-P0231, d-P0251, d-encart-P0239), (e-f) $H1=100 \rightarrow 10$, $H2=10$ (P0250), (g-h) $H1=100 \rightarrow 0$, $H2=0$ (P0222).

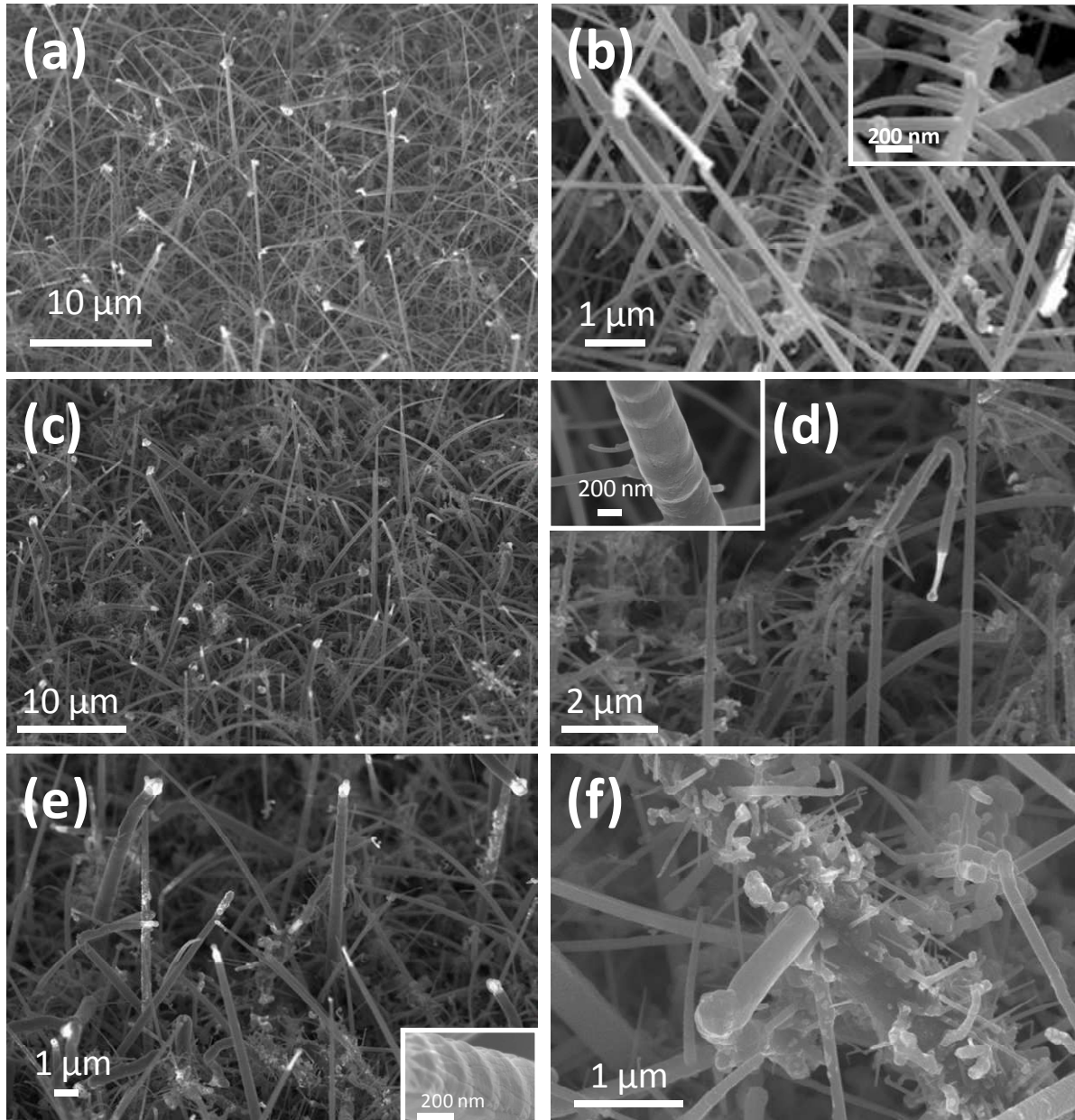


Figure II- 64: Images MEB à 45° des nanofils obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 700 °C avec différents flux d'HCl avant la croissance des branches (étape 4). (a-b) $H1=100 \rightarrow 20$, $H2=20$ (P0246), (e-f) $H1=100 \rightarrow 0$, $H2=0$ (P0248), (g-h) $H1=H2=0$ (P0253-d4).

b) Influences sur la répartition des branches le long des troncs

La répartition des branches le long des troncs dépend de la température (T_4) et de la durée du recuit (R_4) inter-croissance et de la quantité d'HCl utilisée pour la croissance des troncs (H_2 et H_3).

L'influence des paramètres ne sera pas la même suivant le diamètre des troncs. L'influence de chacun sera discutée par gamme de diamètres des troncs, c.a.d. croissance réalisée à 650 °C ou à 700°C. Dans les paragraphes ci-dessous, L_{rep} est la longueur sur la quelle l'or a coulé pendant le recuit inter-croissance.

i) Effet de la température du second recuit

L'effet de la température du second recuit a été étudié en séparant les deux gammes de diamètres des nanofils mentionnées précédemment. Toutes les croissances ont été réalisées à partir d'un film mince d'or de 4 nm. (voir tableau en annexe 4)

Quand les troncs sont obtenus avec une croissance à 650°C ($T_1=T_2=T_3=650^\circ\text{C}$, $R_1=15$, $C_2=5$, $H_2=100 \rightarrow 20$, $H_3=20$, $C_3=10$), les conditions de recuit inter-croissances sont $R_4=20$ min et $T_4=650^\circ\text{C}$ ou 750°C (échantillons P0231 et P0239).

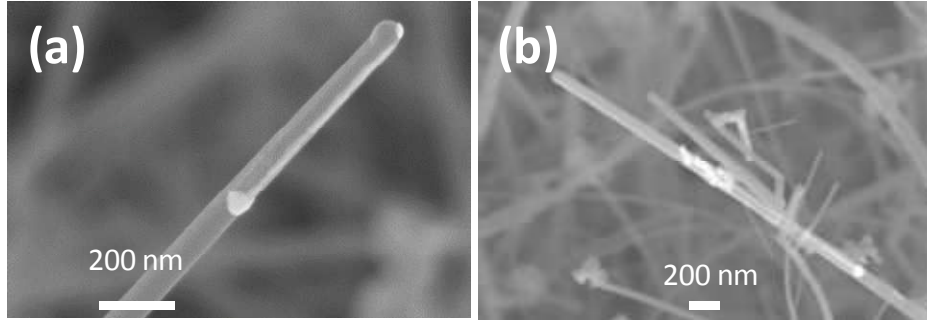


Figure II- 65: Images MEB à 45° des nanofils obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 650 °C avec comme conditions de croissances ($T_1=T_2=T_3=650^\circ\text{C}$, $R_1=15$, $C_2=5$, $H_2=100 \rightarrow 20$, $H_3=20$, $C_3=10$) avant la croissance des branches (étape 4). (a) $T_4=650^\circ\text{C}$, $R_4=20$ min (P0231), (b) $T_4=750^\circ\text{C}$, $R_4=20$ min (P0239)

Quand les troncs sont obtenus avec une croissance à 700°C ($T_1=T_2=T_3=700^\circ\text{C}$, $R_1=20$, $C_2=5$, $H_2=100 \rightarrow 20$, $H_3=20$, $C_3=10$), les conditions de recuit inter-croissances sont ($R_4=20$ min, $T_4=700^\circ\text{C}$) ou ($R_4=60$ min, $T_4=750^\circ\text{C}$) (échantillons P0232 et P0246).

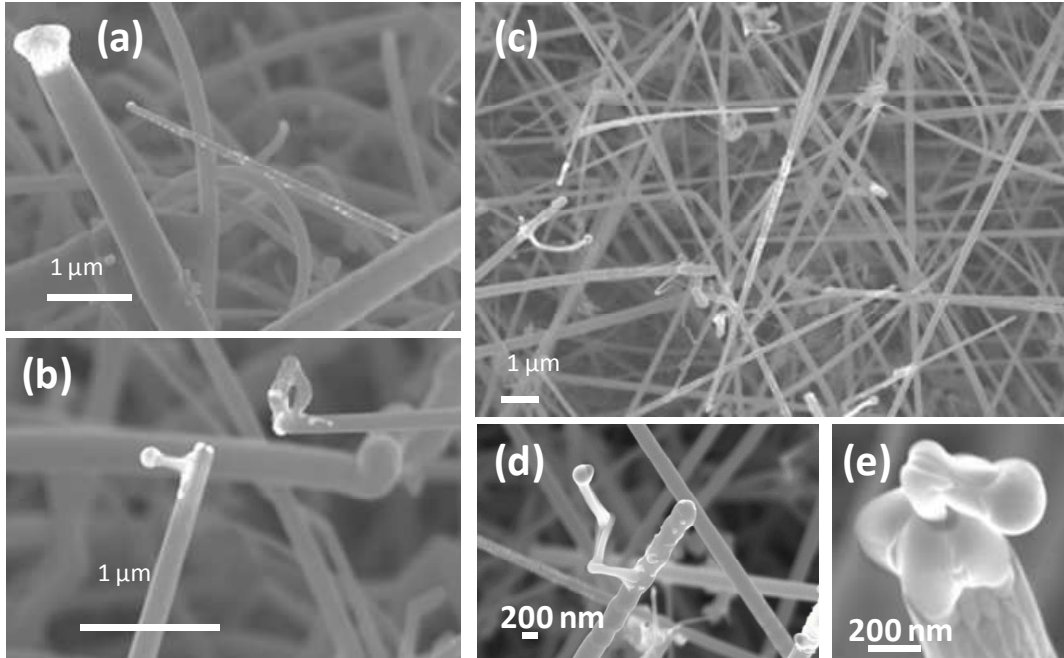


Figure II- 66: Images MEB à 45° des nanofils obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 700 °C avec comme conditions de croissances ($T_1=T_2=T_3=700^\circ\text{C}$, $R_1=20$, $C_2=5$, $H_2=100 \rightarrow 20$, $H_3=20$, $C_3=10$) avant la croissance des branches (étape 4). (a-b) $T_4=700^\circ\text{C}$, $R_4=20$ min (P0231), (c-d-e) $T_4=750^\circ\text{C}$, $R_4=60$ min (P0239). (b-d) "Cornes" formées lors du recuit inter-croissances

L'or coule plus rapidement le long des nanofils si la température du recuit est supérieure à celle de la croissance des nanofils. Dans le cas des nanofils obtenus via une croissance à 650°C, la

longueur de répartition de l'or le long des nanofils est comprise entre $[0,1; 2,4]$ μm avec une valeur moyenne de $0,9 \mu\text{m}$ et une valeur médiane de $0,7 \mu\text{m}$ pour un recuit à 650°C . Dans le cas d'un recuit à 700°C , elle est comprise entre $[0,2; 7,3]$ μm avec une valeur moyenne de $2,9 \mu\text{m}$ et une valeur médiane de $2,7 \mu\text{m}$. (Figure II- 67)

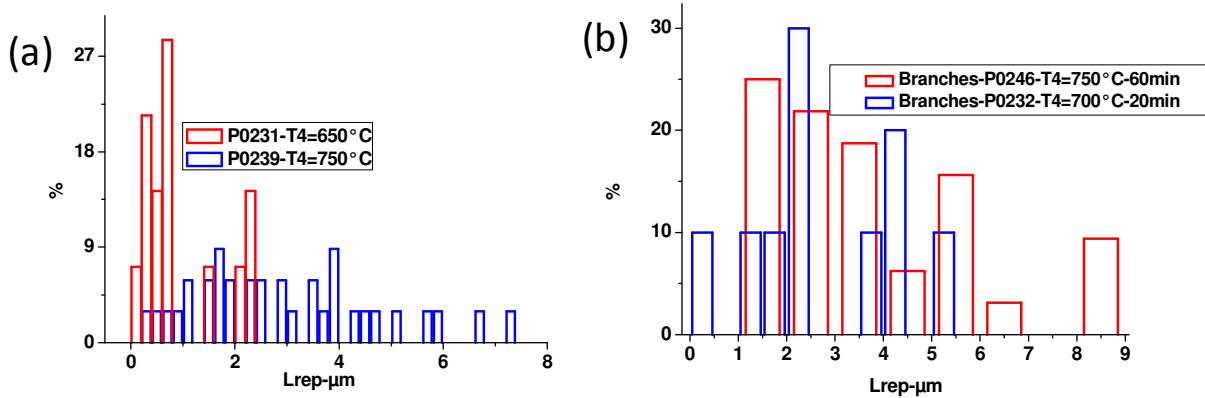


Figure II- 67: Diagramme de répartition de la longueur de coulure du catalyseur d'or (Lrep) le long des nanofils suivant la température de recuit inter-croissance pour les troncs obtenus via une croissance à (a) 650°C et (b) 700°C .

Cette différence peut être expliquée en se reportant au diagramme binaire Au-Si (Figure II- 68).

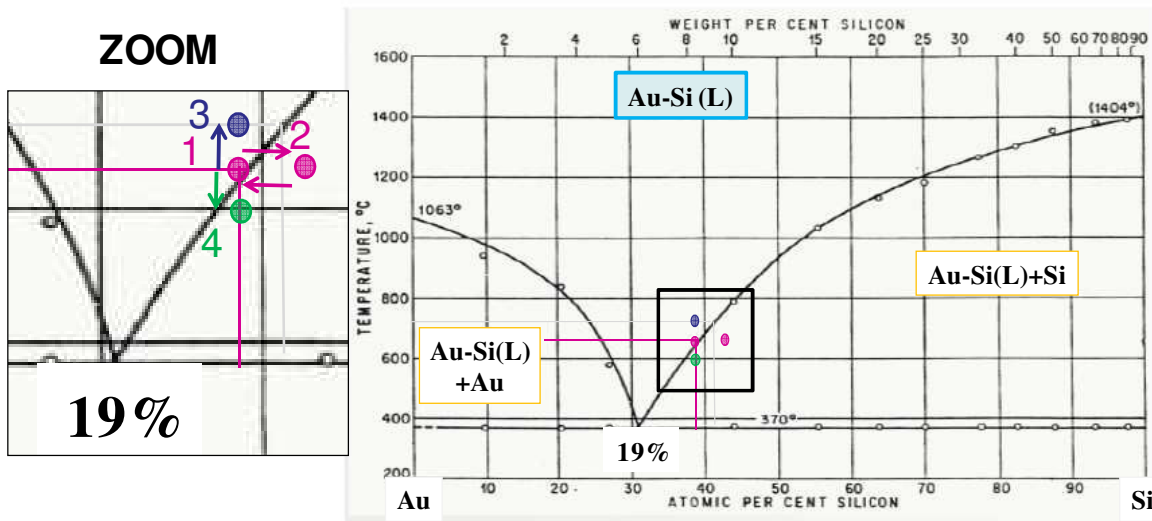


Figure II- 68: Diagramme binaire Au-Si et un zoom sur la partie utilisée lors de la croissance des nanoarbres de silicium. Dans l'encart correspondant au zoom: les points 1 (équilibre) et 2 (sursaturation) correspondent au procédé mis en œuvre lors de la croissance des nanofils (troncs). Le point 3 correspond à un recuit inter-croissance réalisé à une température supérieure à celle de la croissance des troncs. Le point 4 correspond à un recuit inter-croissance réalisé à une température inférieure à celle de la croissance des troncs. Le point 1 correspond aussi à un recuit inter-croissance réalisé à la même température que celle de la croissance des troncs.

Lors de la croissance des nanofils, le mélange catalytique Au-Si est hors équilibre (2), sursaturation de silicium qui précipite pour que le mélange retrouve un état d'équilibre (1). A la fin de la croissance des troncs, le système est à l'équilibre (1). Si le recuit inter-croissance a lieu à la

même température que celle utilisée lors de la croissance des troncs, le catalyseur est composé d'un mélange Au-Si (liquide) et de silicium solide. Si la température de recuit est supérieure à celle de la croissance des troncs, le catalyseur est composé seulement d'un mélange Au-Si (liquide) qui doit migrer plus facilement le long des nanofils. Si la température de recuit est inférieure à celle de la croissance des troncs, le mélange se retrouve en sursaturation de silicium et ce dernier continuera de précipiter jusqu'au retour à l'équilibre. La vitesse de migration de l'or le long des nanofils dépend aussi de leur diamètre. Cet aspect sera discuté au Chapitre II-IV-C-1-b.

Cette différence est moins visible lors de la croissance des nanofils à 700°C car la durée du recuit est différente. De plus, il y a apparition de "cornes" (Figure II- 69) en haut des nanofils qui empêchent l'or de couler le long des nanofils. Ces dernières doivent être dues à un prolongement de la croissance des nanofils avec du silicium résiduel dans le four CVD. Pour l'éviter, il est nécessaire de refroidir le four à une température inférieure à celle du mélange eutectique Au-Si avant d'effectuer le recuit.

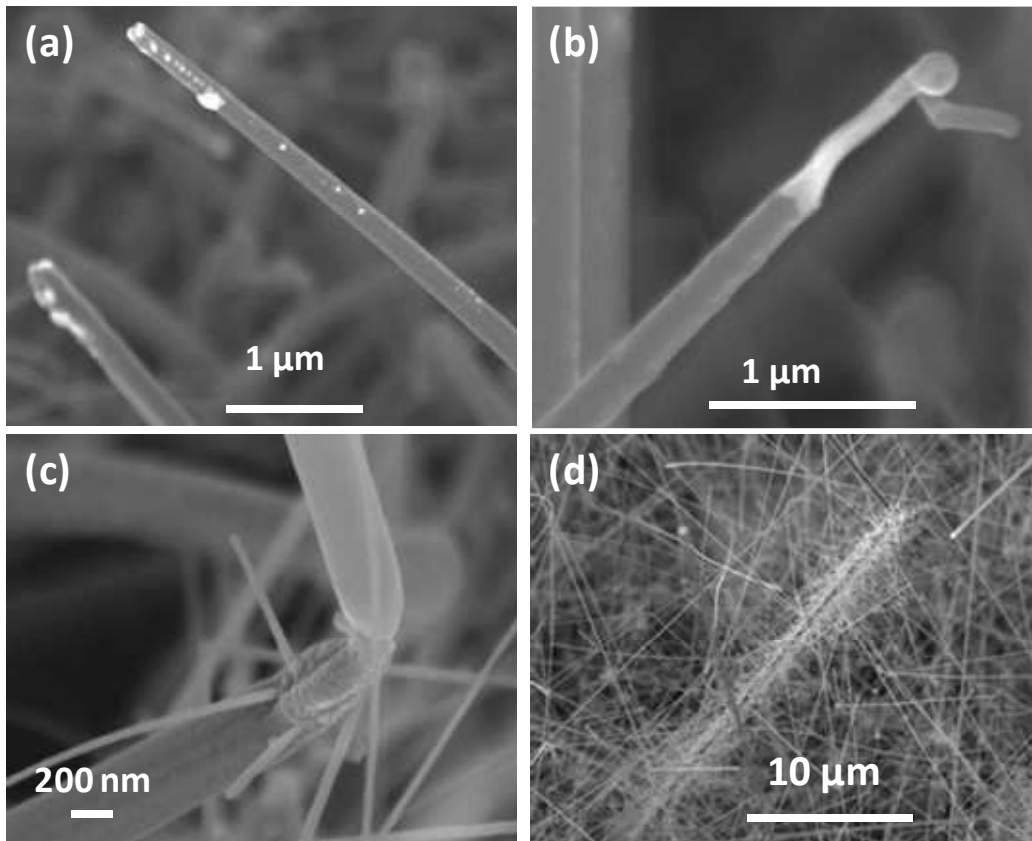


Figure II- 69: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 700 °C avec comme conditions de croissances des troncs ($T_1=T_2=T_3=700^{\circ}\text{C}$, $R_1=20$, $C_2=5$, $H_2=100 \rightarrow 0$, $H_3=0$, $C_3=10$) à différents moments du procédé: (a) Avant recuit inter-croissance (P0279), (b) Après recuit inter-croissance ($T_4=750^{\circ}\text{C}$, $R_4=60$ min)-Formation de "cornes" (P0248), (c) Au niveau d'une "corne", après croissances des branches ($T_5=600^{\circ}\text{C}$, $C_5=10\text{min}$, $H_5=100$, $S_5=100$) suite à un recuit inter-croissance ($T_4=750^{\circ}\text{C}$, $R_4=40\text{min}$)-(P0278) et (d) Après croissance des branches ($T_5=600^{\circ}\text{C}$, $C_5=15\text{min}$, $H_5=100$, $S_5=100$) suite à un diminution de la température à 300°C puis à un recuit inter-croissance ($T_4=750^{\circ}\text{C}$, $R_4=40\text{min}$)-(P0291).

ii) Effet de la durée du second recuit

L'effet de la durée du recuit a seulement été étudié pour des nanofils (troncs) obtenus lors d'une croissance à 650°C (T1=T2=T3=650°C, R1=15, C2=5, H2=100->20, H3=20, C3=10, T4=750°C, R4=20 ou 40 min)-(échantillons P0239 et P0251). (voir tableau en annexe 4)

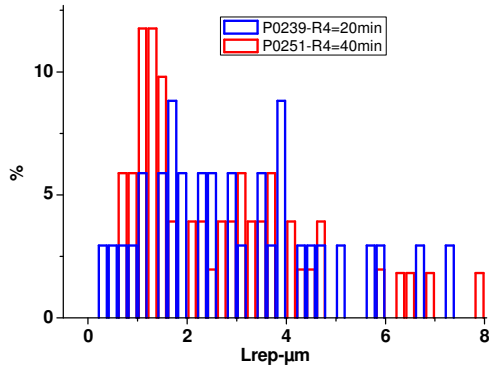


Figure II- 70: Diagramme de répartition de la longueur de coulure du catalyseur d'or (Lrep) le long des nanofils suivant la durée du recuit inter-croissance pour les troncs obtenus via une croissance à 650 °C .

Plus le recuit inter-croissance est long, plus l'or coulera loin le long des nanofils, jusqu'à épuisement du catalyseur d'or issu de la première croissance et resté en haut des nanofils. (Figure II- 70) Dans ce cas, aucune re-croissance ne sera. Cet effet a déjà été reporté par R. Maboudian et al. La durée de recuit nécessaire pour ne pas observer de re-croissance dépend de la température du recuit et du diamètre des troncs (Figure II- 66). L'influence du diamètre des troncs sur la longueur de coulure d'or le long des troncs sera discutée dans le paragraphe suivant.

iii) Effet de la quantité d'HCl utilisée pendant la croissance des troncs

L'effet du flux d'HCl a été étudié en séparant les deux gammes de diamètres des nanofils et en effectuant plusieurs croissances dans les mêmes conditions à partir d'un film mince d'or de 4 nm à 650°C (T1=T2=T3, R1=15, C2=5, H2=variable, H3=variable, C3=10, T4=750°C, R4=20 min)-(échantillons P0238, P0239 et P0250) et 700°C (T1=T2=T3, R1=20, C2=5, H2=variable, H3=variable, C3=10, T4=750°C, R4=60 min)-(échantillons P0235-d4, P0246 et P0248). (voir tableau en annexe 4)

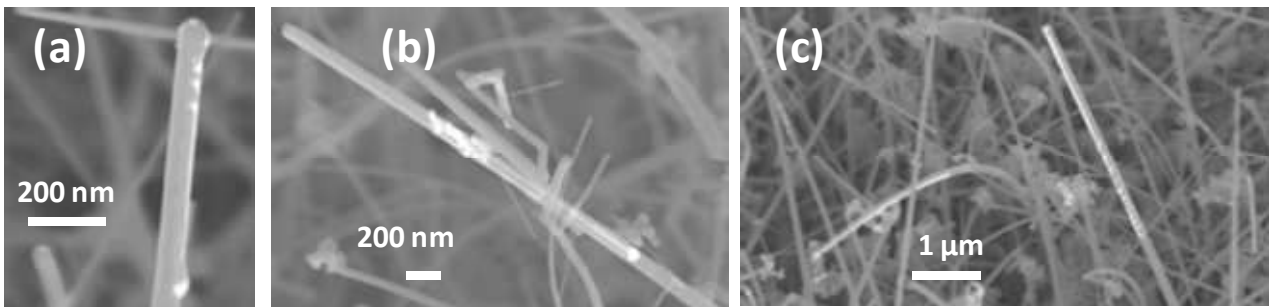


Figure II- 71: Images MEB à 45° des nanofils obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 650 °C avec comme conditions de croissances (T1=T2=T3=650°C, R1=15, C2=5, H2=variable, H3=variable, C3=10, T4=750°C, R4=20 min) avant la croissance des branches (étape 4). (a) H2=H3=100 (P0238), (b) H2=100->20, H3=20 (P0239) et (c) H2=100->10, H3=10 (P0250)

Plus la quantité d'HCl utilisée pendant la croissance des nanofils est élevée, plus l'or a du mal à couler le long des nanofils pendant le recuit (Figure II- 71 et Figure II- 73). En effet, la surface est moins passivée par des liaisons Si-Cl quand le flux d'HCl utilisé est moindre.

Dans le cas des nanofils obtenus via une croissance à 650°C, la longueur de répartition de l'or est optimale pour les conditions d'HCl ($H_2=100 \rightarrow 20$, $H_3=20$) (Figure II- 72). En effet, quand la croissance des troncs est réalisée avec un flux d'HCl maximal ($H_2=H_3=100$), Lrep est comprise entre $[0,2; 2,9]$ μm avec une valeur moyenne de 0,9 μm et une valeur médiane de 0,7 μm . Quand le flux d'HCl est diminué jusqu'à 20 ($H_2=100 \rightarrow 20$, $H_3=20$), Lrep est comprise entre $[0,2; 7,3]$ μm avec une valeur moyenne de 2,9 μm et une valeur médiane de 2,6 μm . Quand le flux d'HCl est diminué jusqu'à 10 ($H_2=100 \rightarrow 10$, $H_3=10$), Lrep est comprise entre $[0,9; 5,1]$ μm avec une valeur moyenne de 2,5 μm et une valeur médiane de 2,4 μm .

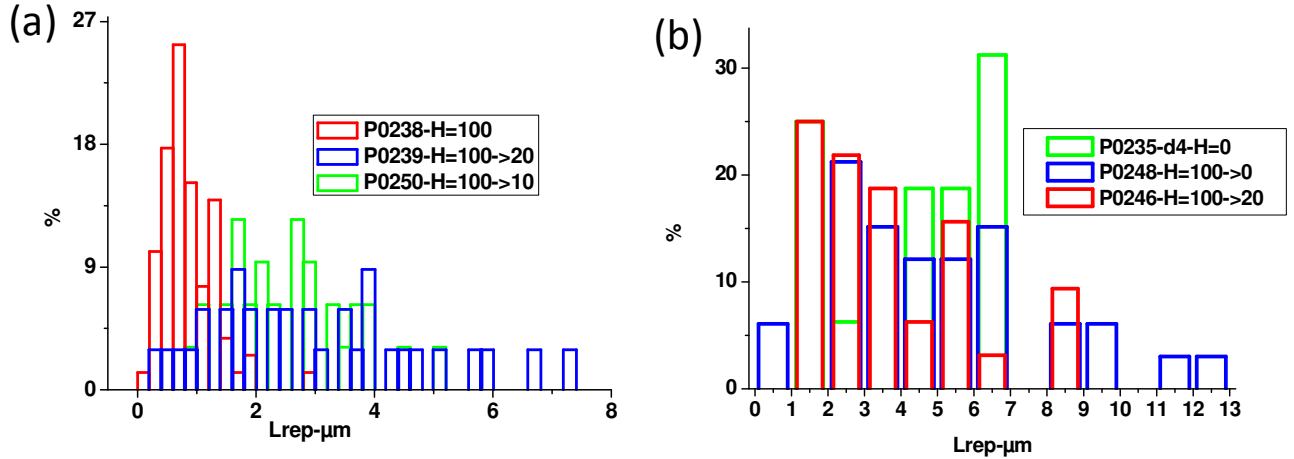


Figure II- 72: Diagramme de répartition de la longueur de coulure du catalyseur d'or (Lrep) le long des nanofils suivant le flux d'HCl utilisé lors de la croissance des troncs pour des troncs obtenus via une croissance à (a) 650 °C et (b) 700°C.

Dans le cas des nanofils obtenus via une croissance à 700°C, la longueur de répartition de l'or est optimale pour les conditions d'HCl ($H_2=100 \rightarrow 0$, $H_3=0$) (Figure II- 72). En effet, quand la croissance des troncs est réalisée en diminuant un flux d'HCl jusqu'à 20 sccm ($H_2=100 \rightarrow 20$, $H_3=20$), Lrep est comprise entre $[1; 8,9]$ μm avec une valeur moyenne de 3,7 μm et une valeur médiane de 3,3 μm . Quand le flux d'HCl est diminué jusqu'à 0 sccm ($H_2=100 \rightarrow 0$, $H_3=0$), Lrep est comprise entre $[0,7; 13]$ μm avec une valeur moyenne de 4,8 μm et une valeur médiane de 4,4 μm . Quand le flux d'HCl est maintenu à 0 ($H_2=H_3=0$), Lrep est comprise entre $[1; 7,5]$ μm avec une valeur moyenne de 4,9 μm et une valeur médiane de 4,8 μm . D'autre part, quand le flux d'HCl utilisé est faible, des branches poussent sur les troncs pendant la croissance de ces derniers (Figure II- 73). Ceci permet d'en obtenir plus facilement en bas des troncs.

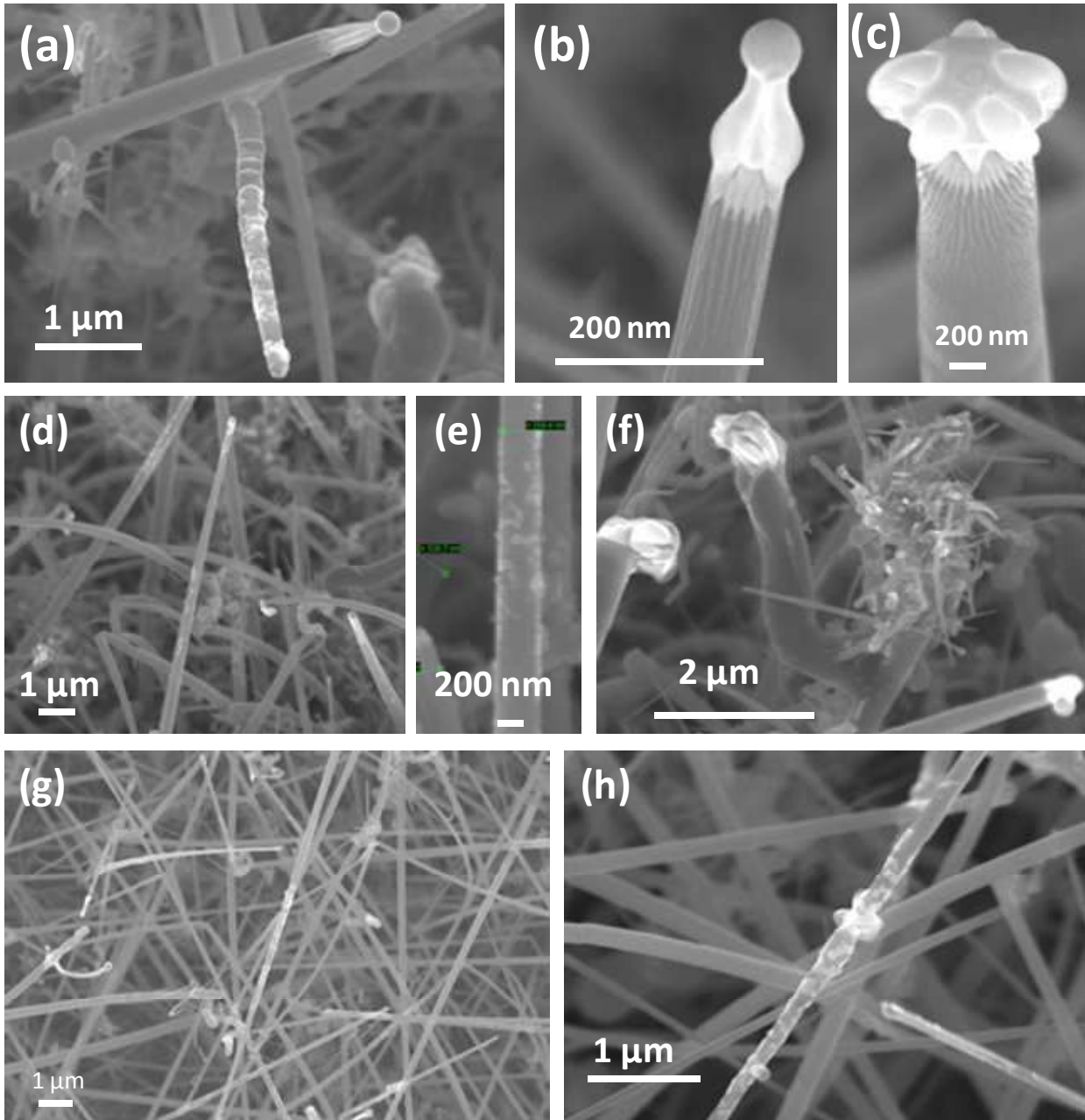


Figure II- 73: Images MEB à 45° des nanofils obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 700 °C avec comme conditions de croissances ($T_1=T_2=T_3=700^{\circ}\text{C}$, $R_1=20$, $C_2=5$, $H_2=\text{variable}$, $H_3=\text{variable}$, $C_3=10$, $T_4=750^{\circ}\text{C}$, $R_4=60$ min) avant la croissance des branches (étape 4). (a-b-c) $H_2=H_3=0$ (P0253-d4), (d-e-f) $H_2=100 \rightarrow 0$, $H_3=0$ (P0248) et (g-h) $H_2=100 \rightarrow 20$, $H_3=20$ (P0246).

iv) Effet du diamètre des troncs

L'effet du flux du diamètre des nanofils a été étudié sur toutes les croissances réalisées précédemment et en particulier sur celles ayant un flux d'HCl optimal ($H=100 \rightarrow 20$ pour les croissances des troncs à 650°C et $H=100 \rightarrow 0$ pour les croissances des troncs à 700°C). L'évolution de la longueur de la répartition de l'or le long des nanofils en fonction de leurs diamètres suivant les différentes conditions de croissance est représenté Figure II- 74.

Plus les nanofils sont gros, plus l'or aura du mal à y couler le long. En effet, la migration de l'or est difficilement observable le long de ces derniers et le premier catalyseur n'est jamais épuisé même après un recuit d'une heure à 750°C (Figure II- 66).

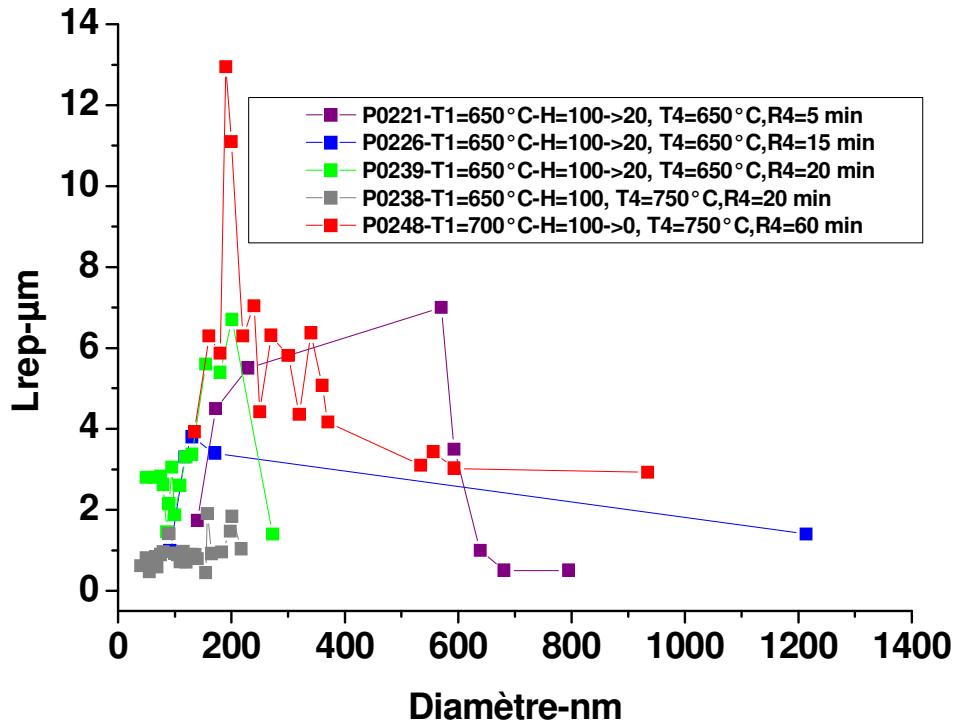


Figure II- 74: Répartition de l'or le long des nanofils en fonction de leurs diamètres et des conditions de croissance et de recuit.

c) Influences sur la morphologie des branches

La morphologie des branches est directement influencée par la température (T5) et le flux de silane (S5) utilisés lors de leur croissance mais aussi indirectement influencée par la température (T4) et la durée du recuit (R4) inter-croissance et la quantité d'HCl utilisée pour la croissance des troncs (H2 et H3). En effet, ces dernières influencent la taille des particules d'or qui serviront de catalyseurs pour la croissance des branches.

i) Effet du flux de silane

L'effet du flux de silane a été étudié en réalisant la croissance des branches sur les échantillons dont la croissance avait été arrêtée après le recuit inter-croissance (étape 4). Deux flux de silane (S5=50, C5=7min et S5=100, C5=10min) ont été utilisé en conservant des conditions identiques pour les autres paramètres (T5=600°C, H5=100)-(P0272, P0240 et P0257). (voir tableau en annexe 4)

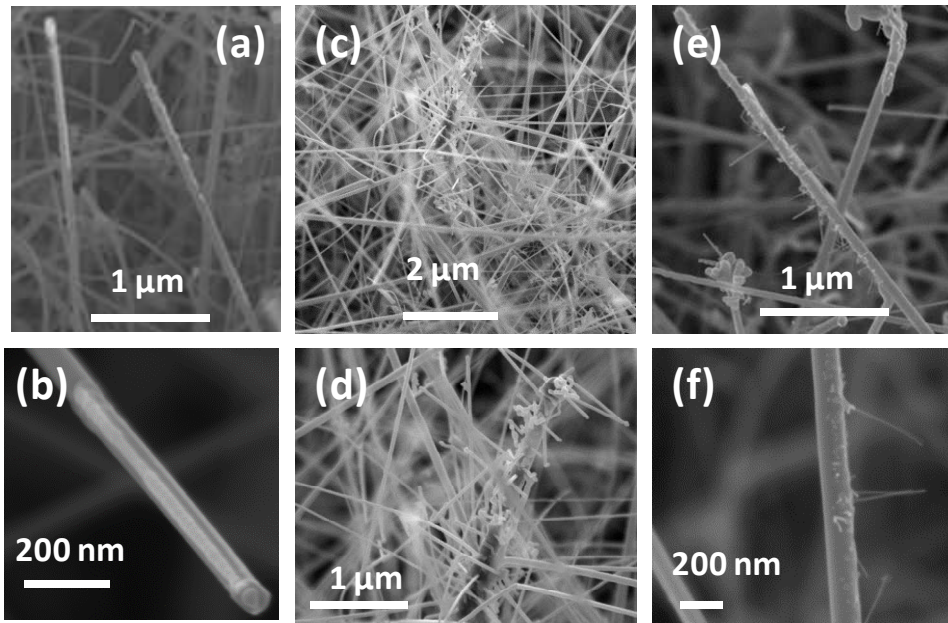


Figure II- 75: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 650 °C avec comme conditions de croissances des troncs ($T_1=T_2=T_3=650^{\circ}\text{C}$, $R_1=15$, $C_2=5$, $H_2=100 \rightarrow 20$, $H_3=20$, $C_3=10$, $T_4=750^{\circ}\text{C}$, $R_4=20$ min) à différents moments du procédé: (a-b) Après recuit inter-croissance (P0251), (c-d) Après croissance des branches ($T_5=600^{\circ}\text{C}$, $C_5=10$, $H_5=100$, $S_5=100$)-(P0257-251) et (e-f)) Après croissance des branches ($T_5=600^{\circ}\text{C}$, $C_5=7$, $H_5=100$, $S_5=50$)-(P0272-251)

Plus le flux de silane est important pendant la croissance des branches, plus cette dernière est facilitée et permet la croissance de branches longues et avec des diamètres plus élevés (Figure II- 75 à Figure II- 79).

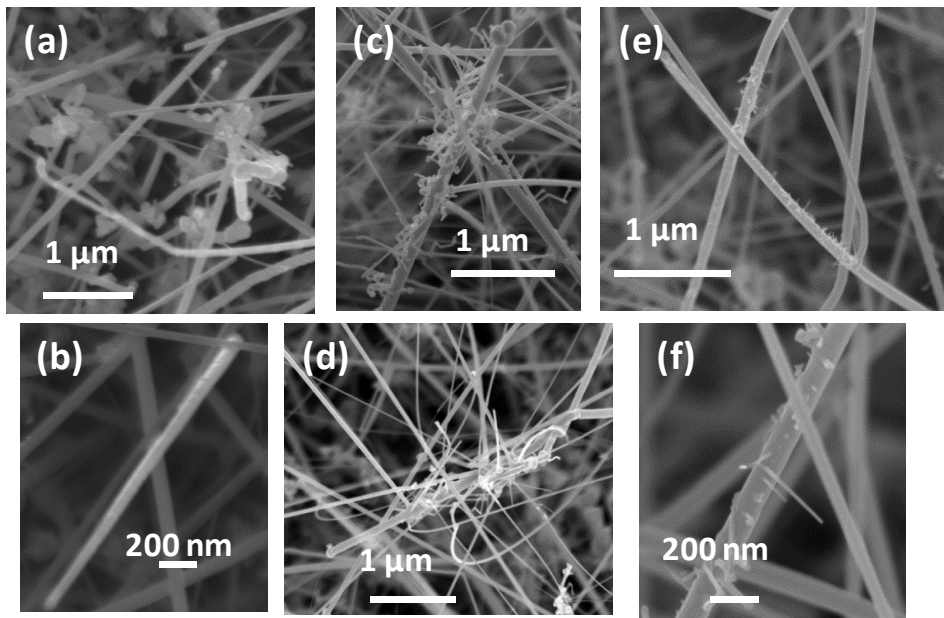


Figure II- 76: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 650 °C avec comme conditions de croissances des troncs ($T_1=T_2=T_3=650^{\circ}\text{C}$, $R_1=15$, $C_2=5$, $H_2=100 \rightarrow 10$, $H_3=10$, $C_3=10$, $T_4=750^{\circ}\text{C}$, $R_4=20$ min) à différents moments du procédé: (a-b) Après recuit inter-croissance (P0250), (c-d) Après croissance des branches ($T_5=600^{\circ}\text{C}$, $C_5=10$, $H_5=100$, $S_5=100$)-(P0257-250) et (e-f)) Après croissance des branches ($T_5=600^{\circ}\text{C}$, $C_5=7$, $H_5=100$, $S_5=50$)-(P0272-250)

Les nano-arbres obtenus avec la croissance des branches P0257 (S5=100, C5=10min) ont des branches denses de diamètres 20 à 50 nm et de longueur 1 à 5 μm suivant les conditions de croissances utilisée pendant la croissance et le recuit.

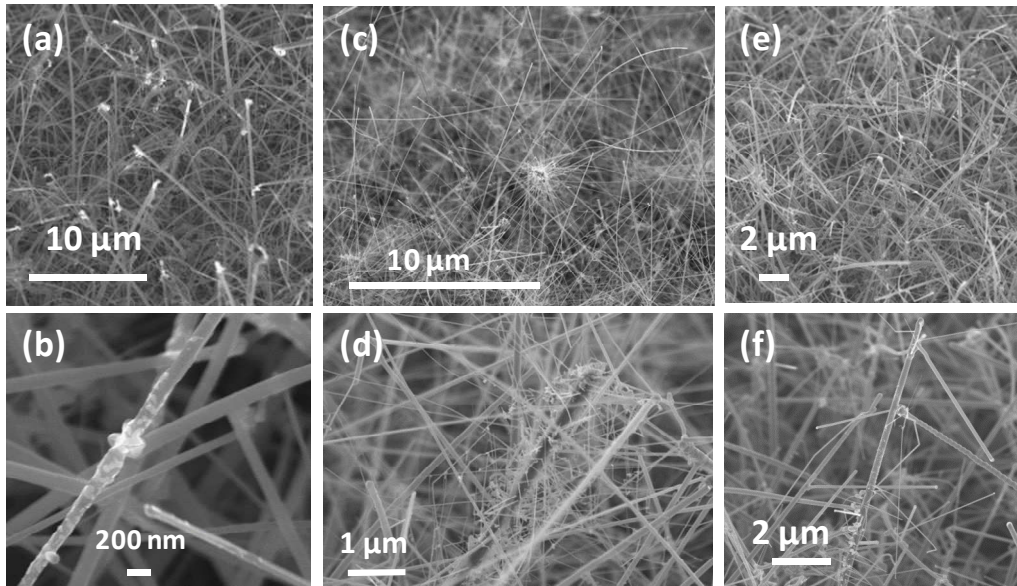


Figure II- 77: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 700 °C avec comme conditions de croissances des troncs ($T_1=T_2=T_3=700^\circ\text{C}$, $R_1=20$, $C_2=5$, $H_2=100 \rightarrow 20$, $H_3=20$, $C_3=10$, $T_4=750^\circ\text{C}$, $R_4=60$ min) à différents moments du procédé: (a-b) Après recuit inter-croissance (P0246), (c-d) Après croissance des branches ($T_5=600^\circ\text{C}$, $C_5=10$, $H_5=100$, $S_5=100$)-(P0257-246) et (e-f)) Après croissance des branches ($T_5=600^\circ\text{C}$, $C_5=7$, $H_5=100$, $S_5=50$)-(P0272-246)

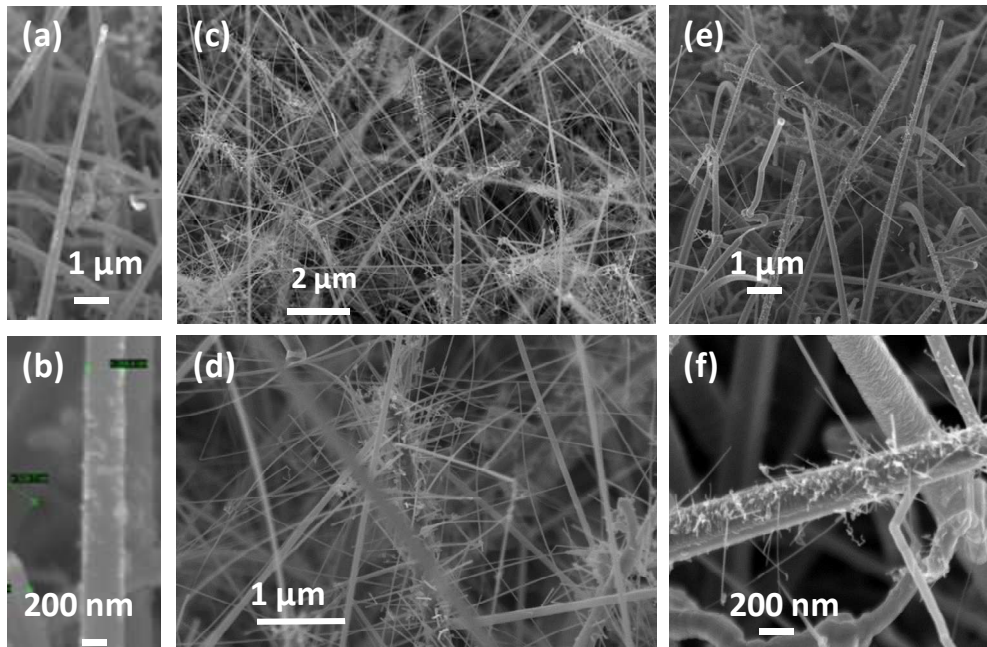


Figure II- 78: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 700 °C avec comme conditions de croissances des troncs ($T_1=T_2=T_3=700^\circ\text{C}$, $R_1=20$, $C_2=5$, $H_2=100 \rightarrow 0$, $H_3=0$, $C_3=10$, $T_4=750^\circ\text{C}$, $R_4=60$ min) à différents moments du procédé: (a-b) Après recuit inter-croissance (P0248), (c-d) Après croissance des branches ($T_5=600^\circ\text{C}$, $C_5=10$, $H_5=100$, $S_5=100$)-(P0257-248) et (e-f)) Après croissance des branches ($T_5=600^\circ\text{C}$, $C_5=7$, $H_5=100$, $S_5=50$)-(P0272-248)

Les nano-arbres obtenus avec la croissance des branches P0272 (S5=50, C5=7min) ont seulement quelques rares branches de diamètres 5 à 10 nm et d'environ 500 nm de longueur suivant les conditions de croissances utilisée pendant la croissance et le recuit (Tableau II- 3).

Tableau II- 3: Tableau récapitulatifs des longueurs et diamètres des branches des nano-arbres obtenus avec les différents flux de silane et les différentes conditions de croissance des troncs.

Echantillon	Lrep (μm)	Dbranches (nm)	Lbranches (μm)
P0257-246	[5;8]	[20;40]	[1;5]
P0257-248	[5;10]	[20;40]	[4;5]
P0257-250	[3;5]	[10;40]	[1;2]
P0257-251	[5;7]	[20;50]	[1;3]
P0257-253-d4	[4;7]	[40;50]	[4;5]
P0272-246	RARE	10	0,50
P0272-248	[3;7]	[5;10]	0,50
P0272-250	RARE	[5;10]	0,50
P0272-251	[1;6]-RARE	[10;30]	0,20
P0272-253-d4	[4;7]-RARE	[5;10]	0,50
P0234-231	[3;4]	[50;60]	[2;3]
P0234-232	[2;3]	[50;100]	[2;3]
P0240-238	[4;5]	[15;30]	<1

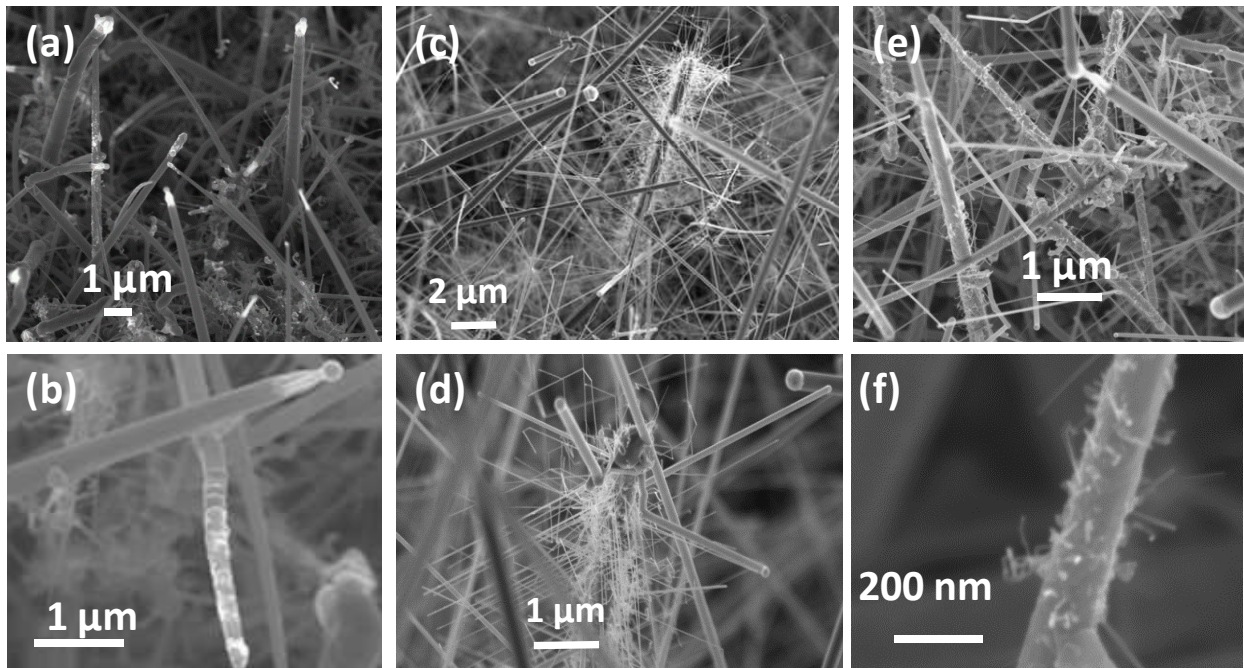


Figure II- 79: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 700 °C avec comme conditions de croissances des troncs (T1=T2=T3=700°C, R1=20, C2=5, H2=H3=0, C3=10, T4=750°C, R4=60 min) à différents moments du procédé: (a-b) Après recuit intercroissance (P0253-d4), (c-d) Après croissance des branches (T5=600°C, C5=10, H5=100, S5=100)-(P0257-253-d4) et (e-f) Après croissance des branches (T5=600°C, C5=7, H5=100, S5=50)-(P0272-253-d4).

ii) Effet des conditions de recuit et de croissance des troncs

Comme on peut le voir sur les images MEB (Figure II- 75 à Figure II- 81), pour des conditions de croissances de branches identiques, le flux d'HCl et la température utilisée pendant la croissance et le recuit influencent la quantité de branches obtenues sur les troncs et leur morphologie.

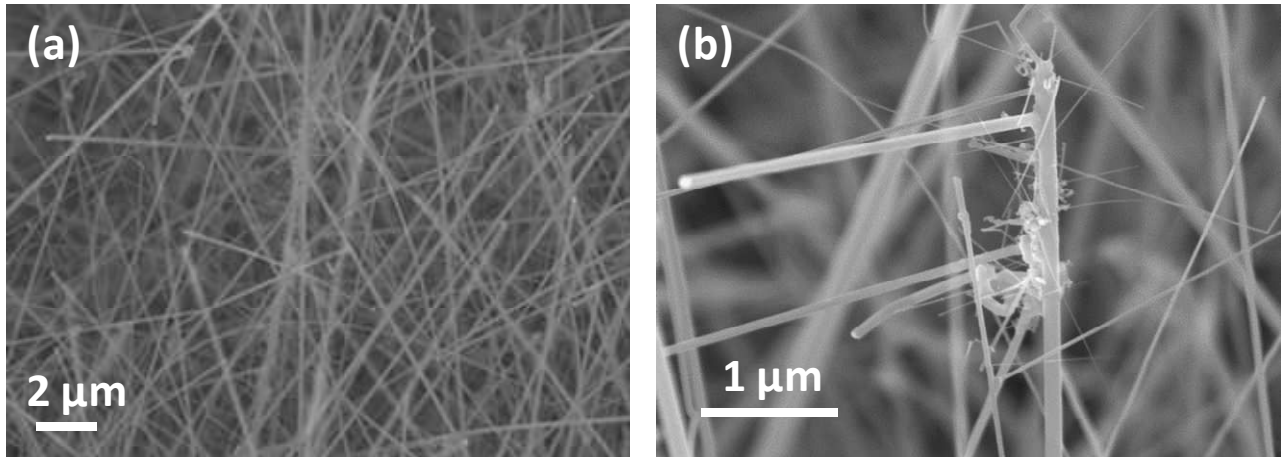


Figure II- 80 : Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 650 °C avec comme conditions de croissances des troncs (T1=T2=T3=650°C, R1=20, C2=5, H2=H3=100, C3=10, T4=750°C, R4=20 min) après croissance des branches (T5=600°C, C5=10, H5=100, S5=100)-(P0240-238).

Quand les troncs sont poussés à 650°C, les arbres sont plus branchés quand le flux d'HCl utilisé est abaissé à 20 pendant la croissance des troncs. Ceci est en accord avec ce qui avait été observé pour la longueur de répartition de l'or le long des troncs (Chapitre II-IV-C-1-b). Dans tous les cas, les branches ont des diamètres et des longueurs similaires pour les mêmes conditions de croissances des branches (Tableau II- 3).

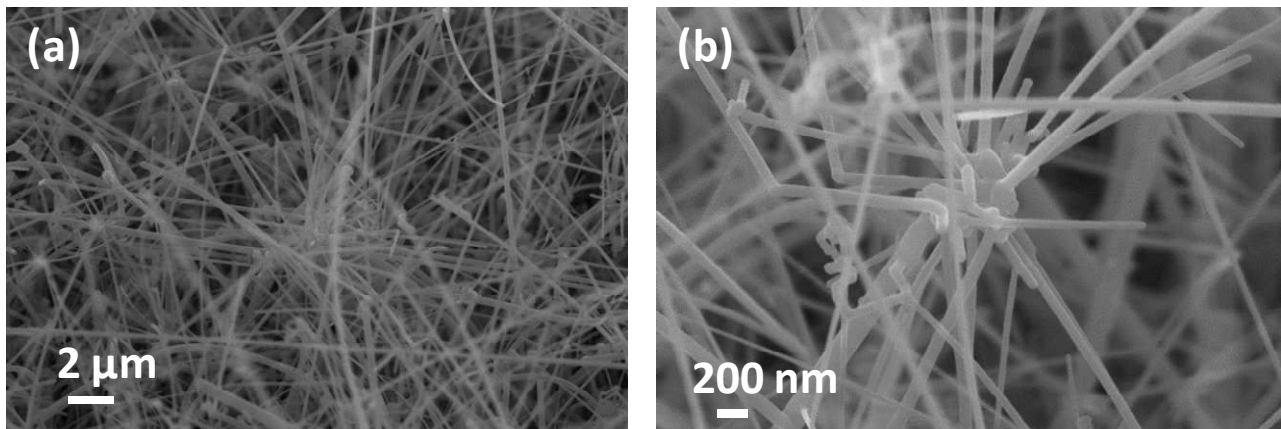


Figure II- 81: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 650 °C avec comme conditions de croissances des troncs (T1=T2=T3=650°C, R1=20, C2=5, H2=100->20, H3=20, C3=10, T4=650°C, R4=20 min) après croissance des branches (T5=600°C, C5=10, H5=100, S5=100)-(P0234-231).

Quand les troncs sont poussés à 700°C, les arbres sont plus branchés quand le flux d'HCl utilisé est égal à 0 sccm à la fin de la croissance des troncs. Il y a peu de différences visibles entre les croissances ayant débutées avec un flux d'HCl égal 100 sccm et celles ayant débutées directement avec un flux d'HCl nul. Ceci est en accord avec ce qui avait été observé pour la longueur de répartition de l'or le long des troncs (Chapitre II-IV-C-1-b). Dans tous les cas, les branches ont des diamètres et des longueurs similaires pour les mêmes conditions de croissances des branches (Tableau II- 3).

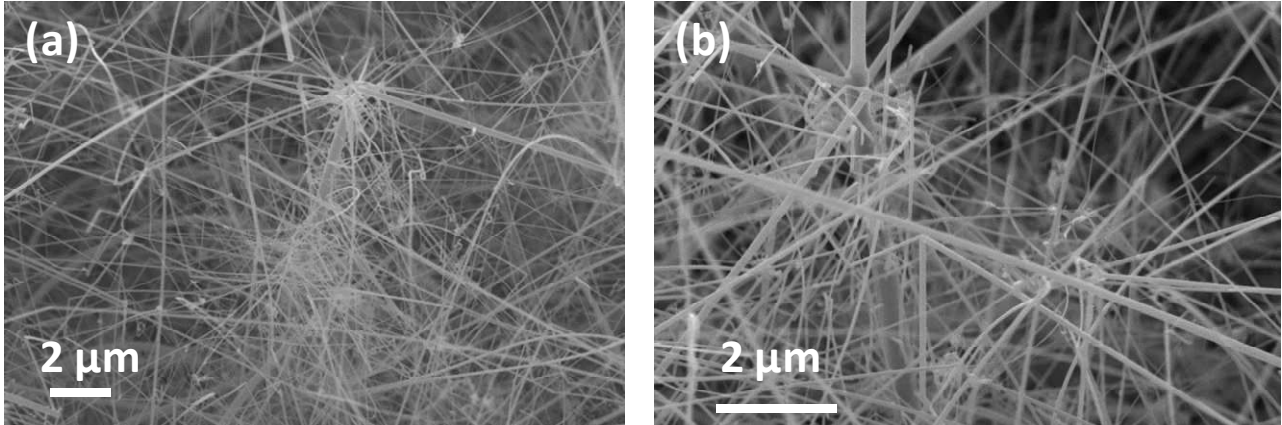


Figure II- 82: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 700 °C avec comme conditions de croissances des troncs (T1=T2=T3=700°C, R1=20, C2=5, H2=100->20, H3=20, C3=10, T4=700°C, R4=20 min) après croissance des branches (T5=600°C, C5=10, H5=100, S5=100)-(P0234-232).

d) Influence de la variation de silane tout au long de la croissance

La croissance des nano-arbres fortement dopés peut aussi être réalisée en diminuant le flux de silane pendant les étapes de croissance afin de favoriser la migration de l'or le long des nanofils.

Trois croissances ont été réalisées en faisant fluctuer le flux de silane au cours de la croissance des troncs. Elles sont toutes réalisées à 700°C.

P0281: T1=T2=T3=700°C, R1=1;

S2=5, C2=10, H2=0, Dopage (PH3) =0;

S3=10, C3=20, H3=100->0, Dopage (PH3) =80/80/0;

C4=40, S4=10, H4=0, Dopage (PH3) =80/80/0.

Suivie d'une croissance des branches: P0284

T5=600°C, C5=7, H5=100, S5=50, Dopage(PH3)=80/80/0.

P0286: T1=T2=T3=700°C, R1=5;

S2=5, C2=5, H2=0, Dopage (PH3) =0;

S3=10, C3=30, H3=0, Dopage (PH3) =80/80/0.

Suivie d'une croissance des branches: P0297

T5=600°C, C5=7, H5=100, S5=50, Dopage(PH3)=80/80/0.

P0283: T1=T2=T3=700°C, R1=5;

S2=25, C2=25, H2=0, Dopage (PH3) =25/25/0;

T5=600°C, C5=7, H5=100, S5=100, Dopage(PH3)=100/100/0.

Les troncs obtenus via la croissance P0281 ont des diamètres de [150-200] nm pour les plus courts ($L \approx 6 \mu\text{m}$) et de [300-1000] nm pour les plus longs ($L \approx 15 \mu\text{m}$). Des branches sont déjà présentes sur les troncs, qui sont très tordus. Des feuilles gravées sont visibles sur les troncs. Elles doivent être due à de la croissance 2D pendant la 4^{ème} étape de la croissance des troncs. Après la croissance des branches, celles-ci sont présentes tous le longs des troncs larges et sont plus ou moins tordues suivant leur diamètre. Une seconde génération de branches est présente sur certaines branches (Figure II- 83).

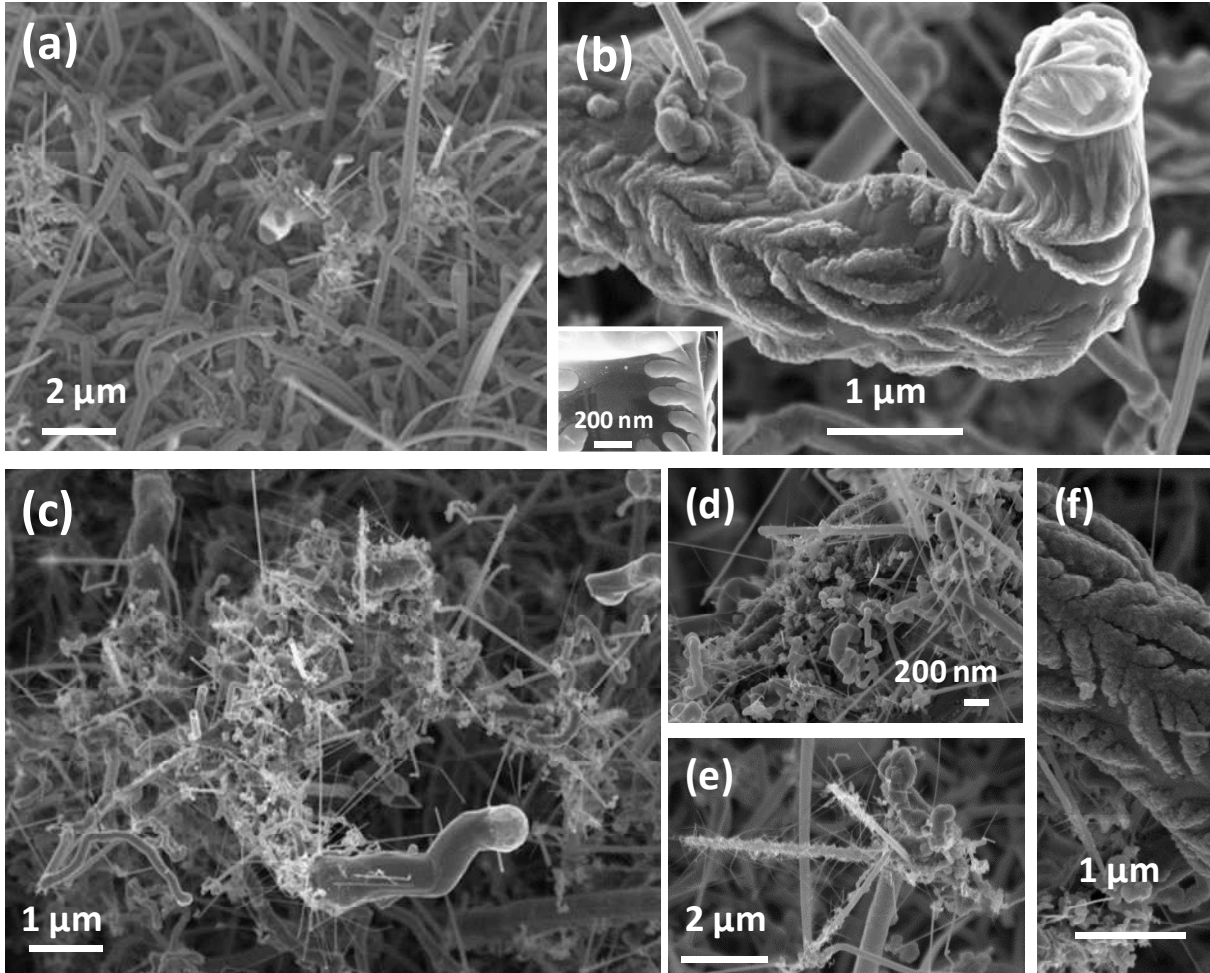


Figure II- 83: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 700 °C en faisant varier le flux de silane au cours de la croissance des troncs ($T_1=T_2=T_3=700^\circ\text{C}$, $R_1=1$; $S_2=5$, $C_2=10$, $H_2=0$; $S_3=10$, $C_3=20$, $H_3=100 \rightarrow 0$; $C_4=40$, $S_4=10$, $H_4=0$). (a-b) Après la croissance des troncs (étape 4)-(SiP0281). (c-d-e-f) Après la croissance des branches ($T_5=600^\circ\text{C}$, $C_5=7$, $H_5=100$, $S_5=50$)-(P0284-281).

Les troncs obtenus via la croissance P0286 ont des diamètres de [200-600] nm et sont long d'environ $23 \mu\text{m}$. Ils sont majoritairement droits mais rugueux. Après la croissance des branches, celles-ci ont des diamètres de [10-20] nm et sont longues d'environ $1 \mu\text{m}$. Les troncs présentent tous des re-croissances issus d premier catalyseur d'or (Figure II- 84).

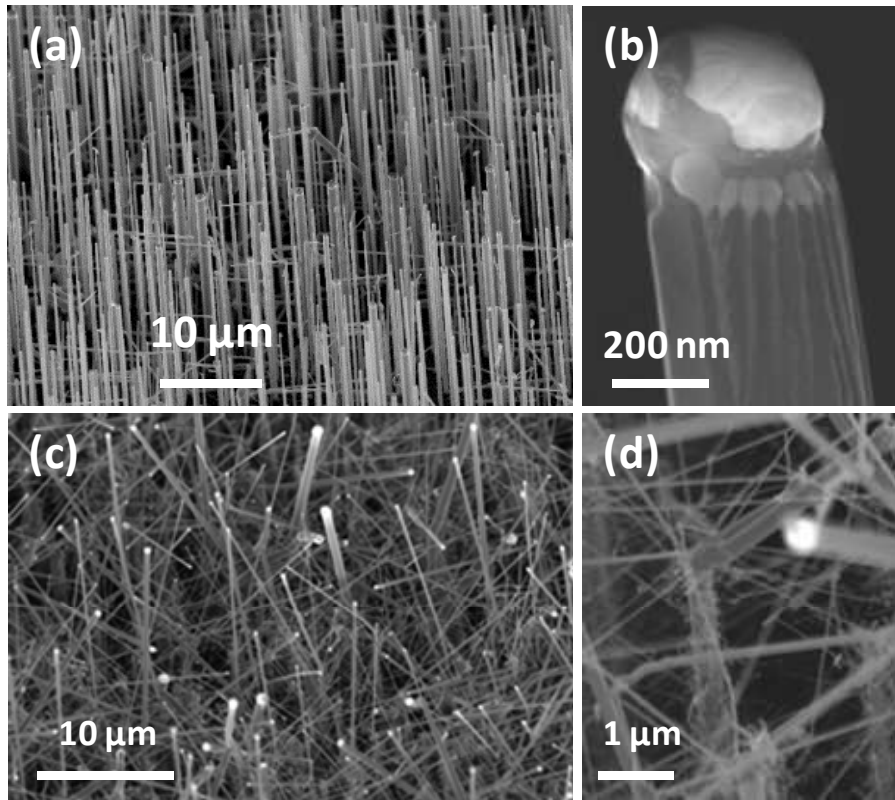


Figure II- 84: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 700 °C en faisant varier le flux de silane au cours de la croissance des troncs ($T_1=T_2=T_3=700^{\circ}\text{C}$, $R_1=5$; $S_2=5$, $C_2=5$, $H_2=0$, $S_3=10$, $C_3=30$, $H_3=0$). (a-b) Après la croissance des troncs (étape 4)-(SiP0286). (c-d) Après la croissance des branches ($T_5=600^{\circ}\text{C}$, $C_5=7$, $H_5=100$, $S_5=50$)-(P0297-286).

Les nano-arbres obtenus via la croissance P0283 ont des troncs de diamètres de [200-600] nm et longs d'environ 40µm. Ceux de plus faibles diamètres sont tordus en bas. Seulement quelques nanofils branchés sont observables. (Figure II- 85)

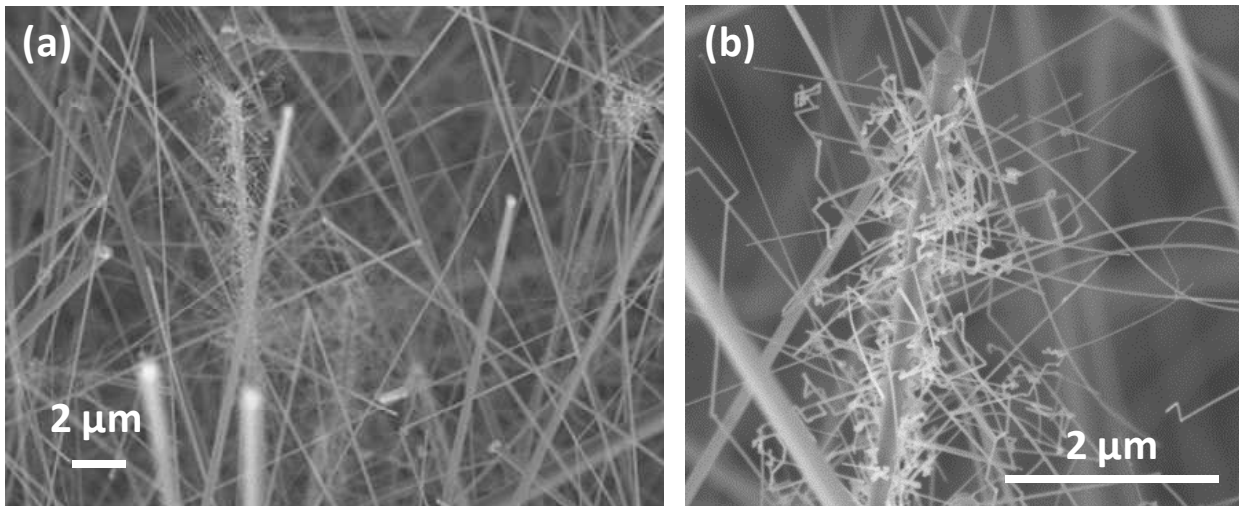


Figure II- 85: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via une croissance à 700 °C en faisant varier le flux de silane au cours de la croissance ($T_1=T_2=T_3=700^{\circ}\text{C}$, $R_1=5$; $S_2=25$, $C_2=25$, $H_2=0$; $T_5=600^{\circ}\text{C}$, $C_5=7$, $H_5=100$, $S_5=100$)-(SiP0283).

La fluctuation du flux de silane pendant la croissance des troncs favorise la migration de l'or le long des nanofils. Toutefois, un recuit pré-croissance est nécessaire afin d'éviter d'obtenir des troncs de trop gros diamètres. Un recuit inter-croissance sans silane permettrait aussi d'obtenir plus de branches le long des nanofils et d'éviter les nombreuses re-croissances visibles lors des trois croissances présentées ci-dessus. Des études complémentaires doivent être menées pour ajuster au mieux la fluctuation du flux de silane pendant la croissance des nano-arbres. En effet, celle-ci, favorisant la migration de l'or lors de la croissance des troncs, peut être utile à l'obtention de nano-arbres longs et hyperbranchés (de haut en bas). Les premières études concernant la croissance de tels arbres sont présentées au Chapitre II-IV-C-2.

Conclusion-IV-C-1

La compréhension de l'influence des paramètres de la croissance sur la morphologie des nano-arbres a permis d'optimiser leur synthèse en une seule étape pour des nano-arbres courts (environ 15 μm). Le schéma Figure II- 86 récapitule l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des nano-arbres obtenus et leur interaction les uns vis-à-vis des autres.

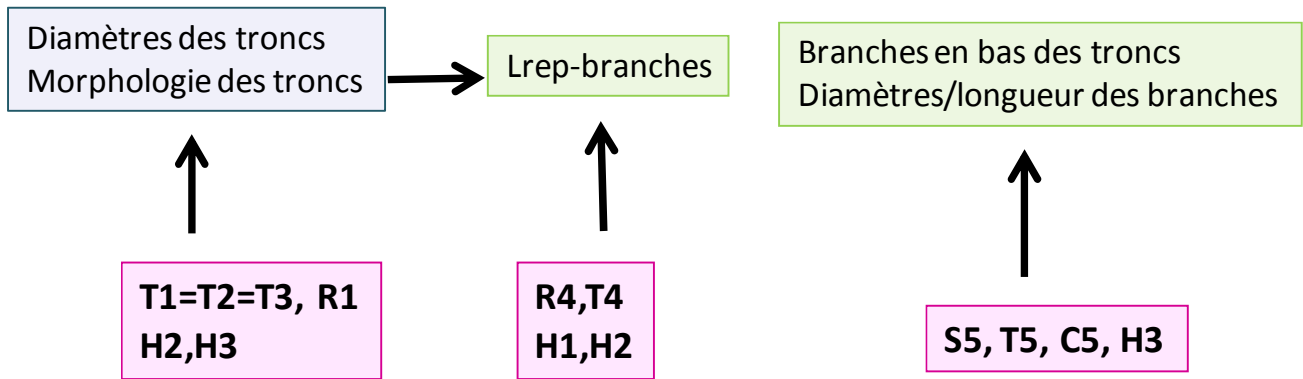


Figure II- 86: Schéma présentant l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des nano-arbres et leur interaction les uns vis-à-vis des autres.

Le diamètre des troncs sont déterminés par la durée (R1) et la température du recuit pré-croissance (T1) ainsi que la température (T2, T3) et le flux d'HCl (H2, H3) utilisés pendant leur croissance. Plus la température de croissance est haute, plus le diamètre des nanofils sera grand. La morphologie des troncs dépend fortement du flux d'HCl (H2, H3). Les nanofils de plus faibles diamètres (50-100nm) ont plus de difficultés à pousser lors de la diminution du flux d'HCl. La longueur du tronc sur laquelle des branches sont présentes (Lrep) dépend du diamètre des troncs, du flux d'HCl utilisé pendant la croissance des troncs (H2, H3) et de la température (T4) et de la durée (R4) du recuit inter-croissance. La diminution du flux d'HCl pendant la croissance des troncs facilite la migration de l'or le long des nanofils pendant le recuit inter-croissance. Il permet aussi d'obtenir des branches directement pendant la croissance des troncs. Chaque gamme de diamètres de nanofils présente un flux d'HCl optimal. Pour un même flux d'HCl utilisé pendant la croissance des troncs, plus le diamètre des troncs est large, plus l'or aura du mal à couler le long. Dans ce cas, de nombreuses re-croissances seront présentes. Le diamètre des branches et leur longueur est principalement influencé par le flux de silane (S5) et la température (T5) utilisés lors de la croissance des branches. A une température donnée, plus le flux de silane est fort, plus la croissance des branches sera facilitée. Elles auront donc des diamètres plus larges et seront plus longues.

Une "production" d'échantillons avec des nano-arbres courts (Figure II- 87) et les nano-troncs correspondant a été réalisée avec les conditions suivantes (P0293):

- Catalyseur:** Film mince d'or épais de 4 nm
 - Etape 1: Recuit à $T_1=700^{\circ}\text{C}$ pendant 20 minutes (R1)
 - Croissance des nanofils:** dopage de type n-p $\text{PH}_3/\text{pSiH}_4=4.10^{-3}$
 - Etape 2: $T_2=700^{\circ}\text{C}$, $C_2=5\text{min}$, $S_2=40$, $H_2=100 \rightarrow 0$
 - Etape 3: $T_3=700^{\circ}\text{C}$, $C_3=10\text{min}$, $S_3=40$, $H_3=0$
- La croissance des nano-troncs (P0279) s'arrête à cette étape.
- Refroidissement à 300°C
 - Etape 4: Recuit à $T_4=700^{\circ}\text{C}$ pendant 40 minutes (R4)
- Croissances des branches:** dopage de type n-p $\text{PH}_3/\text{pSiH}_4=4.10^{-3}$
 - Etape 5: $T_5=600^{\circ}\text{C}$, $C_5=15\text{min}$, $S_5=100$, $H_5=100$

Les nano-arbres obtenus ont des troncs de diamètres 200-600nm et quelques uns de 800nm et de longueur 20 à $40\mu\text{m}$ (quand une re-croissance a eu lieu). Ils sont majoritairement droits mais certains au niveau du substrat sont denses et recroquevillés.

Les branches sont réparties sur environ 10-20 μm à partir du haut du nanofils. Elles ont en majorité un diamètre de 20-40nm et une longueur de 2-5 μm . Certaines, sur les plus gros troncs, ont un diamètre d'environ 100nm et une longueur de 10 μm .

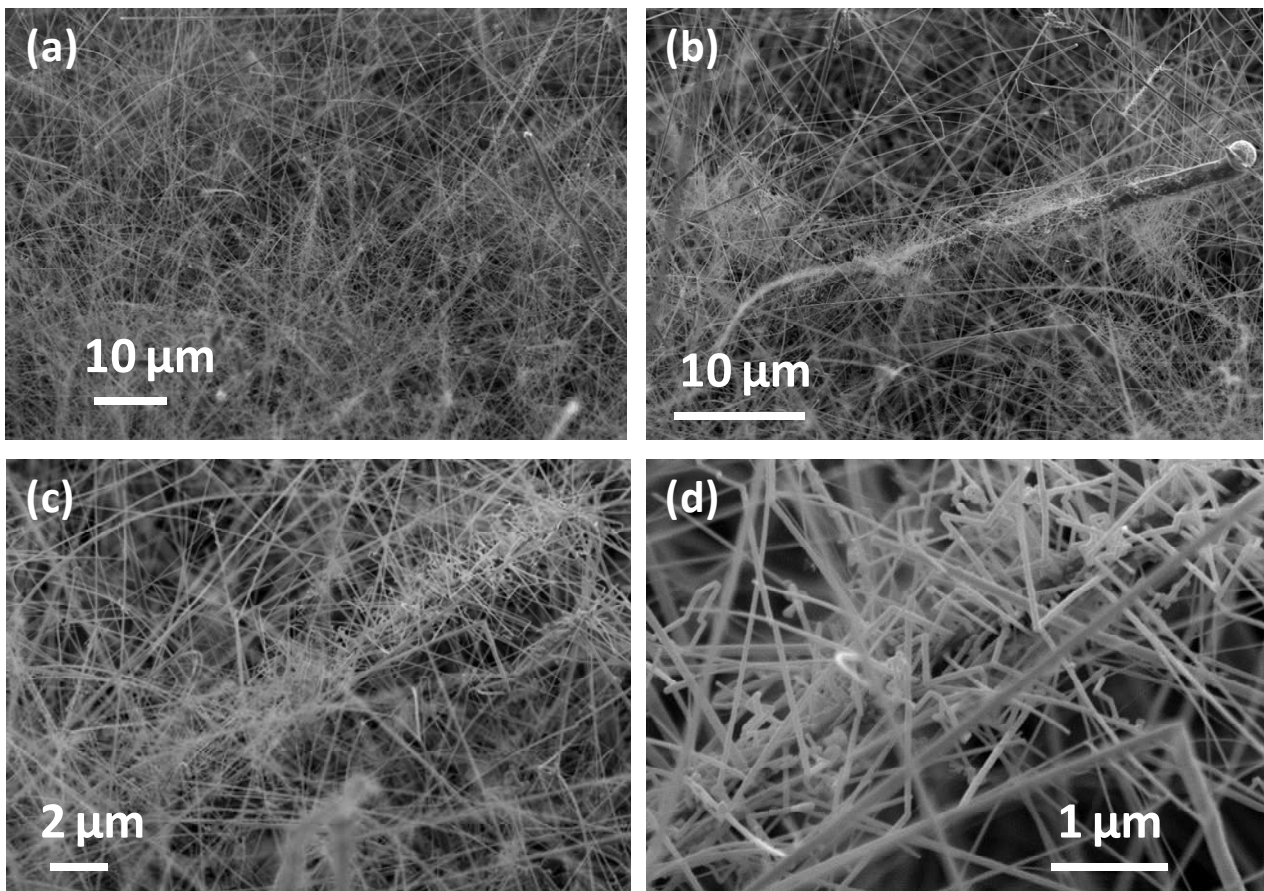


Figure II- 87: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via la croissance décrite ci-dessus. (P0293)

Ces "productions" seront utilisées lors de l'étude en dispositif présentée Chapitre V.

Les caractéristiques électrochimiques de chaque électrode ont été déterminées et seront présentées au Chapitre IV.

2) Vers la croissance de nano-arbres longs avec plusieurs générations de branches

La surface développée aux électrodes peut encore être augmentée en réalisant des nano-arbres plus longs et avec plusieurs générations de branches.

Plusieurs stratégies sont envisagées:

- Extrapolation des conditions de croissances optimales des nano-arbres courts à des nano-arbres longs en augmentant les durées clés de la croissance.
- Alternance de plusieurs étapes de croissance et de recuit dans différentes conditions pour avoir des branches tout le long du tronc et plusieurs générations de branches.

Pour le moment, seule la première a été réalisée, les autres le seront prochainement.

La croissance a été réalisée à partir d'un film mince d'or de 4 nm et de 8 nm.

Les conditions utilisées (P0273) sont:

- Etape 1: Recuit à $T_1=700^\circ\text{C}$ pendant 20 minutes (R1)
- Croissance des nanofils (P0273): dopage de type n- $\text{pPH}_3/\text{pSiH}_4=4.10^{-3}$
 - Etape 2: $T_2=700^\circ\text{C}$, $C_2=5\text{min}$, $S_2=40$, $H_2=100 \rightarrow 0$
 - Etape 3: $T_3=700^\circ\text{C}$, $C_3=40\text{min}$, $S_3=40$, $H_3=0$
 - Etape 4: Recuit à $T_4=750^\circ\text{C}$ pendant 1h30 (R4)
- Croissances des branches (P0284-273): dopage de type n- $\text{pPH}_3/\text{pSiH}_4=4.10^{-3}$
 - Etape 5: $T_5=600^\circ\text{C}$, $C_5=7\text{min}$, $S_5=50$, $H_5=100$

Les nano-arbres obtenus sont hyperbranchés et présentent deux générations de branches. En effet, de nombreuses branches étaient déjà présentes après la croissance des troncs (Figure II- 89, Figure II- 88 et Figure II- 90). Le catalyseur présent en haut de celles-ci coule pendant le recuit et créer des gouttelettes qui ont catalysées la nouvelle génération de branches. Dans les deux cas, les échantillons présentent des caractéristiques similaires. Les troncs ont des diamètres compris entre 200 nm et 900 nm. Ceux de 900 nm sont longs de 40-45 μm et ceux de 200 nm sont longs de 10 μm . L'or a coulé sur 10-20 μm le long des nanofils pendant le recuit suivant le diamètre de ces derniers. Les troncs sont déjà branchés après leur croissance. Après la croissance des branches, une nouvelle génération de branche est obtenue. Elles ont des diamètres de 10-20 nm et une longueur d'environ 500 nm à 1 μm . Ceci est en accord avec les conditions de croissances utilisées pour la croissance des branches.

Ce premier essai est prometteur mais les conditions de croissance doivent encore être optimisées, notamment pour éviter la présence des "cornes" qui limite la migration du catalyseur d'or le long des nanofils.

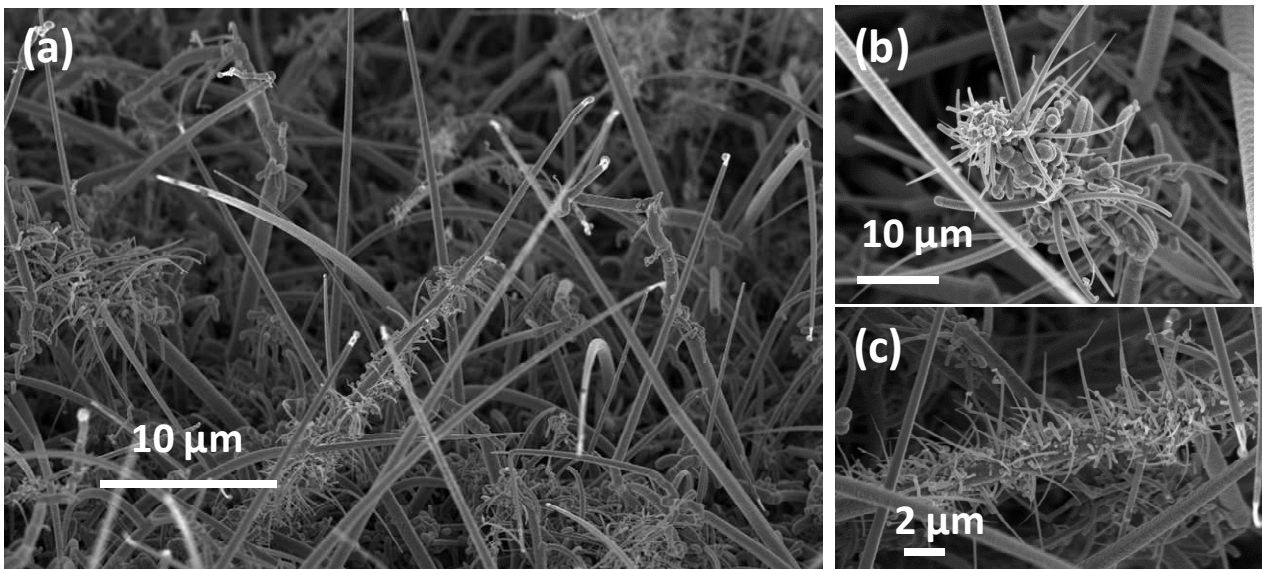


Figure II- 88: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via la croissance décrite ci-dessus après le recuit inter-croissance (P0273-8).

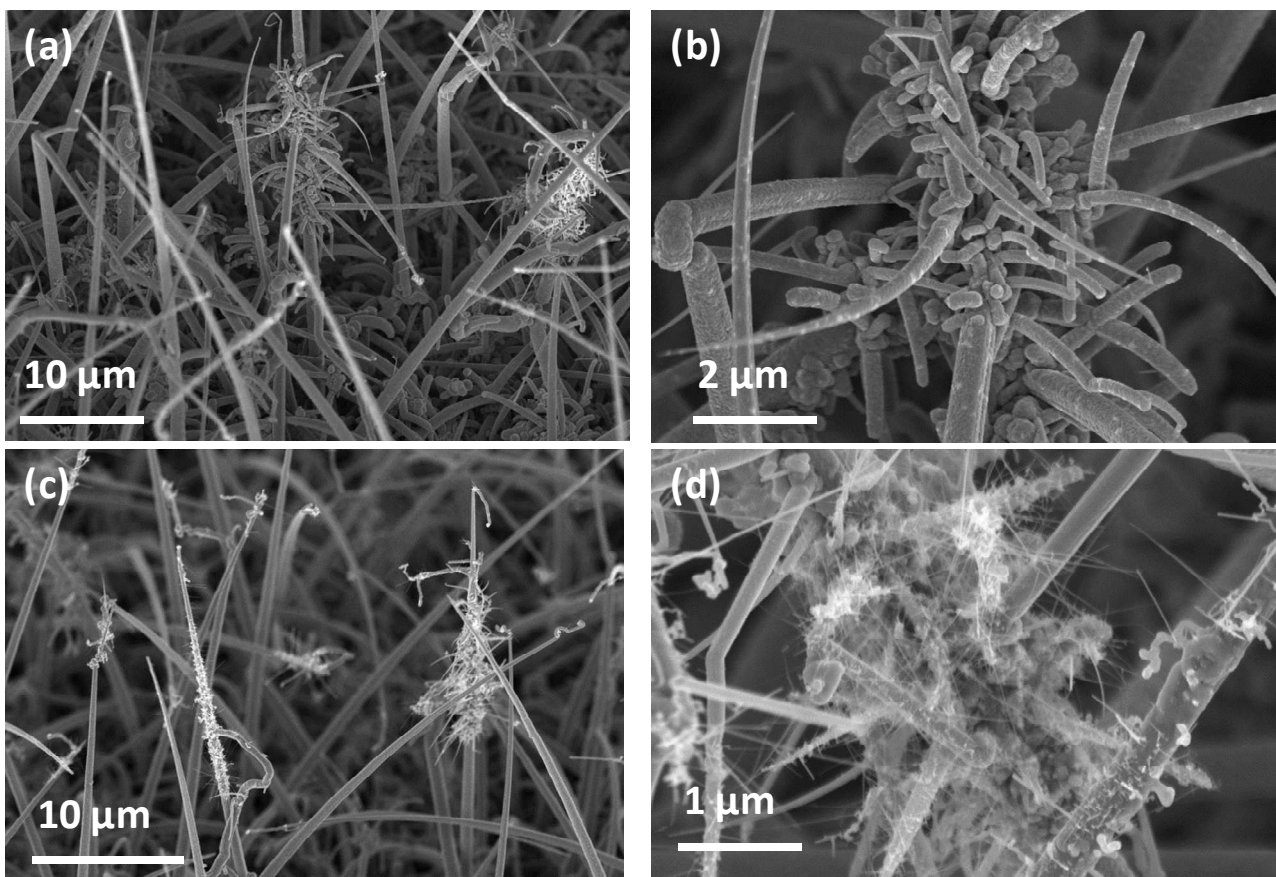


Figure II- 89: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via la croissance décrite ci-dessus. (a-b) après le recuit inter-croissance (P0273-4) et (c-d) après le croissance des branches (P0284-273-4).

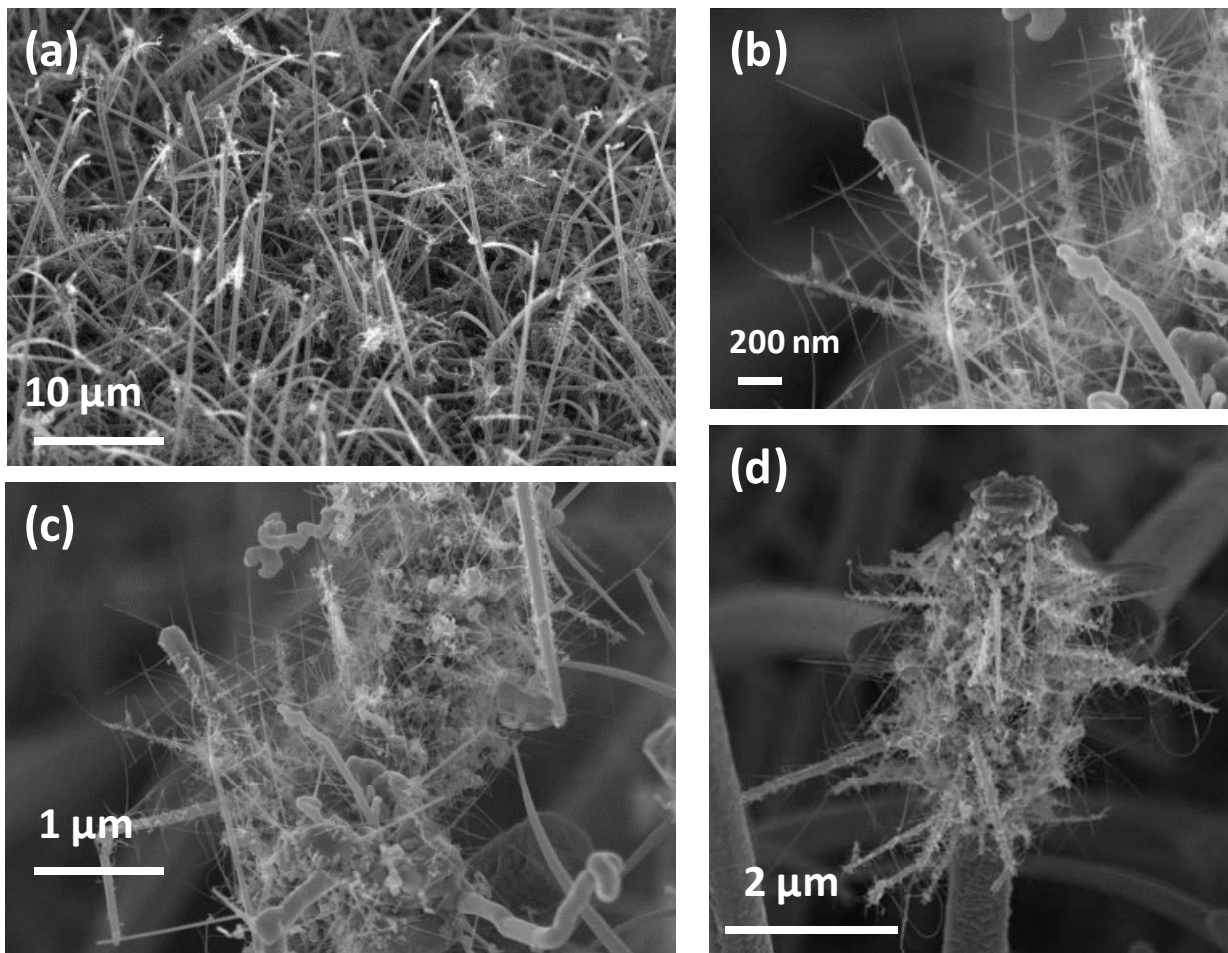


Figure II- 90: Images MEB à 45° des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm via la croissance décrite ci-dessus après la croissance des branches (P0284-273-8).

Les nano-arbres avec deux générations de branches ont été obtenus. Toutefois, le procédé doit être optimisé pour avoir des branches tout au long du tronc.

Conclusion du chapitre

Les substrats de silicium ont été nanostructurés par CVD via une catalyse d'or. Grâce à l'expertise développée au SiNaPs, les paramètres des nanofils (longueur, diamètre, densité, dopage) peuvent être contrôlés précisément. L'utilisation d'HCl permet de doper précisément les nanofils (dopage p ou n), d'utiliser des colloïdes comme catalyseurs, d'obtenir des nanofils de petits diamètres et des nanofils très longs avec le même diamètre à la base et au sommet. Des nanofils avec toute une gamme de paramètres (longueur, diamètre, densité, dopage) ont été synthétisés dans l'optique d'étudier leur influence sur les performances électrochimiques des électrodes.

Pour augmenter encore plus la surface des électrodes, la croissance de nano-arbres de silicium fortement dopés, denses et hyperbranchés a été développée via deux méthodes. Ils peuvent être obtenus soit via deux croissances CVD séparées par un nouveau dépôt de catalyseur en dehors du four CVD ou via une seule croissance CVD (Figure II- 43). Dans tous les deux cas, le procédé débute par la croissance de nanofils de silicium à partir d'un film mince d'or évaporé ou de colloïdes d'or. Ces nanofils serviront de troncs. Ensuite, des gouttelettes de catalyseurs d'or sont créées le long des fils soit par un second dépôt de catalyseur hors du four CVD soit par un recuit permettant la migration de l'or le long des nanofils. Enfin, la croissance des branches est réalisée. Pour la première méthode, des nano-arbres fortement dopés, denses, longs et hyperbranchés ont été obtenus en réalisant la croissance de nanofils de silicium longs de 50 μ m puis une évaporation d'un film mince d'or de 1 nm puis une croissance de branches longues de 2 μ m.

Pour la seconde méthode, les paramètres de croissance influencent la morphologie des nano-arbres conjointement. La compréhension de celles-ci a permis d'optimiser la croissance et des nano-arbres fortement dopés courts ($L \approx 15\mu$ m), denses et hyperbranchés ont été obtenus. Les premiers essais de croissance de nano-arbres plus longs ont permis d'obtenir des nano-arbres avec deux générations de branches denses: Une grande première!

Les substrats en silicium nanostructuré sont directement utilisés en tant qu'électrodes. Les chapitres suivants (III à V) sont consacrés à la caractérisation électrochimique de ces électrodes et des micro-supercondensateurs les utilisant. Les méthodes de caractérisation électrochimiques utilisées sont présentées au chapitre suivant (III).

Références du chapitre II

- ¹ <http://fr.wikipedia.org/wiki/Silicium>.
- ² **D. R. Lide**, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 90^e éd., (2009),2804.
- ³ **G. Basile, A. Bergamin, G. Cavagnero, G. Mana, E. Vittone, G. Zosi**, *Physical Review Letter*, 72 (1994) 3133.
- ⁴ **R. Hull**, editor. Properties of crystalline silicon. INSPEC, (1999).
- ⁵ **H. Mathieu**, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 4eme edition. Masson, (1997).
- ⁶ **P. R. Bandaru, P. Pichanusakorn**, *Semiconductor Science and Technology*, 25 (2010) 024003.
- ⁷ **M. Hasan, M. F. Huq, Z. H. Mahmood**, *SpringerPlus*, 2 (2013) 151.
- ⁸ **Y. Kim, A. Tsao, D. H. Lee, R. Maboudian**, *Journal of Materials Chemistry C*, 1 (2013) 220.
- ⁹ **X. Li**, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16 (2012) 71.
- ¹⁰ **Y. Qu, L. Liao, Y. Li, H. Zhuang, Y. Huang, X. Duan**, *Nanoletters*, 9 (2009) 4539.
- ¹¹ **V. Schmidt, J. V. Wittemann, U. Gösele**, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 361.
- ¹² **A. Fasoli, W. I. Milne**, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15 (2012) 601.
- ¹³ **J. Goldberger, A.I. Hochbaum, R. Fan, P. Yang**. *Nano Letters*, 6 (2006) 973.
- ¹⁴ **V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, U. Gösele**, *Small*, 2 (2006) 85.
- ¹⁵ **Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W.U. Wang, C.M. Lieber**, *Nano Letters*, 3 (2003) 149.
- ¹⁶ **H.T. Ng, T. Yamada, P. Nguyen, Y.P. Chen, M. Meyyapan**, *Nano Letters*, 4 (2004) 1247.
- ¹⁷ **G. Rosaz, B. Salem, N. Pauc, P. Gentile, A. Potié, A. Solanki, T. Baron**, *Semiconductor Science and Technology*, 26 (2011) 085020.
- ¹⁸ **G. Rosaz, B. Salem, N. Pauc, P. Gentile, A. Potié, T. Baron**, *Microelectronic Engineering*, 88 (2011) 3315.
- ¹⁹ **M. S. Islam, S. Sharma, T.I. Kamins, R.S. Williams**, *Nanotechnology*, 15 (2004) L5.
- ²⁰ **R. He, P. Yang**, *Nature nanotechnology*,1 (2006) 42.
- ²¹ **Z. Zhong, Y. Fang, W. Lu, C.M. Lieber**, *Nano Letters*, 5 (2005) 1143.
- ²² **C. Yang, Z. Zhong, C.M. Lieber**, *Science*, 310 (2005) 1304.
- ²³ **H. Yu, Y. Sun, N. Singh, G.-Q. Lo, D.-L. Kwong**, *Microelectronics Reliability*, 52 (2012) 651.
- ²⁴ **S. Su, W. Wu, J. Gao, J. Lu, C. Fan**, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 18101.
- ²⁵ **G.-J. Zhang, Y. Ning**, *Analytica chimica acta*, 749 (2012) 1.
- ²⁶ **Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C.M. Lieber**, *Science*, 293 (2001) 1289.
- ²⁷ **O. Demichel, F. Oehler, P. Noé, V. Calvo, N. Pauc, P. Gentile, T. Baron, D. Peyrade, N. Magnea**, *Applied Physics Letters*, 93 (2008) 213104.
- ²⁸ **A. Zhang, H. Kim, J. Cheng, Y-H Lo**, *Nano Letters*,10 (2010) 2117.
- ²⁹ **Y. Qu, L. Liao, R. Cheng, Y. Wang, Y-C. Lin, Y. Huang, X. Duan**, *Nano Letters*, 10 (2010) 1941.
- ³⁰ <http://www.photovoltaique.info>
- ³¹ **B. Tian, X. Zheng, T.J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, C.M. Lieber**, *Nature*, 449 (2007) 885.
- ³² **E. C. Garnett, P. Yang**, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 9224.
- ³³ **K.-Q. Peng, S.-T. Lee**, *Advanced materials*, 23 (2011) 198.
- ³⁴ **K.-Q. Peng, X. Wang, L. Li, Y. Hu, S.-T. Lee**, *Nano Today*, 8 (2013) 75.
- ³⁵ **T. Song, S.-T. Lee, B. Sun**, *Nano Energy*, 1 (2012) 654.
- ³⁶ **B.M. Kayes, M.A. Filler, M.C. Putnam, M.D. Kelzenberg, N.S. Lewis, H.A. Atwater**, *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 103110.
- ³⁷ **K. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y. Yan, S.-T. Lee, J. Zhu**, *Small*, 1 (2005)1062.
- ³⁸ **B.M. Kayes, H.A. Atwater, N.S. Lewis**, *Journal of Applied Physics*, 97 (2005) 114302.

- ³⁹ L. Dupré, T. Gorisse, A. L. Lebranchu, T. Bernardin, P. Gentile, H. Renevier, D. Buttard, *Nanoscale research letters*, 8 (2013) 123.
- ⁴⁰ P. Yang, R. Yan, M. Fardy, *Nano Letters*, 10 (2010) 1529.
- ⁴¹ D. Dávila, A. Tarancón, M. Fernández-Regúlez, C. Calaza, M. Salleras, A. San Paulo, L. Fonseca, *Micromechanics and Microengineering*, 21 (2011) 104007.
- ⁴² I.H. Allon, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, *Nature*, 451 (2008) 163.
- ⁴³ X.L. Feng, R. He, P. Yang, M.L. Roukes, *Nano Letters*, 7 (2007) 1953.
- ⁴⁴ R. He, X.L. Feng, M. L. Roukes, P. Yang, *Nano Letters*, 8 (2008) 1756.
- ⁴⁵ J. R. Szczech, S. Jin, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 56.
- ⁴⁶ A. Gohier, B. Laïk, J.-P. Pereira-Ramos, C. S. Cojocar, P. Tran-Van, *Journal of Power Sources*, 203 (2012) 135.
- ⁴⁷ B. Laïk, L. Eude, J.-P. Pereira-Ramos, C. Cojocar, D. Pribat, E. Rouviere, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 5528.
- ⁴⁸ B. Laïk, D. Ung, A. Caillard, C. Sorin Cojocar, D. Pribat, J.-P. Pereira-Ramos, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14 (2010) 1835.
- ⁴⁹ H. Wu, Y. Cui, *NanoToday*, 7 (2012) 414.
- ⁵⁰ C. K. Chan, R. Ruffo, S.S. Hung, Y. Cui, *Journal of Power sources*, 189 (2009) 1132.
- ⁵¹ C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. Mc Ilwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nature Technology*, 3 (2008)
- ⁵² R. Ruffo, S.S. Hong, C.K. Chan, R. A. Huggins, Y. Cui, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 11390.
- ⁵³ M. Leisner, A. Cojocar, E. Ossei-Wusu, J. Cartensen, H. Föll, *Nanoscale Res. Letter*, 5 (2010) 1502.
- ⁵⁴ Y. Qu, L. Liao, Y. Li, H. Zuan, Y. Huang, X. Duan, *Nanoletters*, 9 (2009) 4539.
- ⁵⁵ J. Cho, *Journal of Materials chemistry*, 20 (2010) 4009.
- ⁵⁶ T. Song, J. Xia, J-H Lee, D. H. Lee, M-S Kwon, J-M Choi, J. Wu, S. KDoo, H. Chang, W.I. Park, D. S. Zang, H. Kim, Y. Huang, K.-C. Hwang, J.A. Rogers, U. Paik, *Nanoletters*, 10 (2010) 1710.
- ⁵⁷ M-H. Park, M. G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho, *Nanoletters*, 9 (2009) 3844.
- ⁵⁸ L-F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, Y. Cui, *Nanoletters*, 9 (2009) 491.
- ⁵⁹ W.J. Lee, M-H. Park, Y. Wang, J. Y. Lee, J. Cho, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 622.
- ⁶⁰ Y. Yao, N. Liu, M. T. McDowell, M. Pasta, Y. Cui, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 7927.
- ⁶¹ P. H. Morel, G. Haberehner, D. Lafond, G. Audoit, V. Jousseume, C. Leroux, M. Fayolle-Lecocq, T. Baron, T. Ernst. *Applied Physics Letters*, 101 (2012) 083110.
- ⁶² B.-S. Kim, T.-W. Koo, J.-H. Lee, D. S. Kim, Y. C. Jung, S. W. Hwang, B.L. Choi, E. Kyung Lee, J. Min Kim, D. Whang. *Nano Letters*, 9 (2009) 864.
- ⁶³ R.S. Wagner, W.C. Ellis, *Physics Letters*, 4 (1964) 89.
- ⁶⁴ A.M. Morales, C.M. Lieber, *Science*, 279 (1998) 208.
- ⁶⁵ G.A. Boostma, H.J. Gassen, *J. Cryst. Growth*, 10 (197) 1223.
- ⁶⁶ S. Kodambaka, J. Tersoff, M.C. Reuter, F.M. Ross, *Physical Review Letters*, 96 (2006) 96105.
- ⁶⁷ L. Gangloff, E. minoux, K.B.K. Teo, P. Vincent, V.T. semet, V.T. Binh, M.H. Yang, J.Y.Y. Bu, R.G. Lacerda, G. Pirio, J.P. Schnell, D. Pribat, D.G. Hasko, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, P. Legagneux et al, *Nano Lett.*, 4 (2004) 1575.
- ⁶⁸ S. M. Islam, S. Sharma, T. I. Kamins, S. R. Williams, *Nanotechnology*, 15 (2004) L5.
- ⁶⁹ S. Sharma, T. I. Kamins, S. R., *J. Cryst. Growth*, 267 (2004) 613.
- ⁷⁰ P. Gentile, A. Solanki, N. Pauc, F. Oehler, B. Salem, G. Rosaz, T. Baron, *Nanotechnology*, 23 (2012) 215702.
- ⁷¹ F. Oehler, P. Gentile, T. Baron, P. Ferret, *Nanotechnology*, 20 (2009) 475307.

- ⁷² F. Oehler, Thèse, SiNaPs, (2010).
- ⁷³ F. Dhalluin, P.J. Desré, M. Den Hertog, J.L Rouvière, P. Ferret, P. Gentile, T. Baron, *Journal of Applied Physics*, 102 (2007) 094906.
- ⁷⁴ F. Dhalluin, T. Baron, P. Ferret, B. Salem, P. Gentile, *Applied Physics Letters*, 96 (2010) 133109.
- ⁷⁵ N. P. Meshram, A. Kumbhar, R. O. Dusane, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 4609.
- ⁷⁶ J. Cho, *Journal of Materials chemistry*, 20 (2010) 4009.
- ⁷⁷ H. Kim, J.Cho, *Nanoletters*, 8 (2008) 3688.
- ⁷⁸ F. Dhalluin, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (2009).
- ⁷⁹ B. Kalache, P. R. Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral, *Japanese Journal of Applied Physics*, 45 (2006) L190.
- ⁸⁰ H. Jagannathana, Y. Nishi, M. Reuter, M. Copel, E. Tutuc, S. Guha, R.P. Pezzi, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 103113.
- ⁸¹ P. Gentile, T. David, F. Dhalluin, D. Buttard, N. Pauc, M. Den Hertog, P. Ferret, T. Baron, *Nanotechnology*, 19 (2008) 125608.
- ⁸² O. G. Shpyrko, R. Streitl, V.S. K. Balagurusamy, A. Y. Grigoriev, M. Deutsch, B. M. Ocko, M. Meron, B. Lin, P.S. Pershan, *Science*, 313 (2006) 77.
- ⁸³ V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, *Physical Review B*, 75 (2007) 45335.
- ⁸⁴ E. I. Givargizov, *Journal of Crystal Growth*, 31 (1975) 20.
- ⁸⁵ Y. Cui, X. Duan, J. Hu, C.M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 5213 .
- ⁸⁶ P. M. Fahey, P. B. Griffin, J. D. Plummer, *Rev. Mod. Phys.*, 61 (1989) 289.
- ⁸⁷ H. Peelaers, B. Partoens, F. M. Peeters, *Nano Lett.*, 6 (2006) 2781.
- ⁸⁸ M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, C. M. Lieber, *Nature*, 415 (2002) 617.
- ⁸⁹ C. Yang, Z. Zhong, C. M. Lieber, *Science*, 310 (2005) 1304.
- ⁹⁰ L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, D. Wang, C.M. Lieber, *Nature*, 420 (2002) 6911.
- ⁹¹ L. Pan, K. Lew, J.M. Redwing, E.C. Dickey, *Journal of crystal growth*, 277 (2005) 428.
- ⁹² P. Madras, E. Dailey, J. Drucker, *Nanoletters*, 10 (2010) 1759.
- ⁹³ K. Lew, L. Pan, T.E. Bogart, S.M. Dilts, E.C. Dickey, Y. Wang, J.M. Redwing, M. Cabassi, T.S. Mayer, S.W. Novak, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 3101.
- ⁹⁴ V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz, U. Gösele, , *Adv. Mater.*, 21 (2009) 2681.
- ⁹⁵ M.T. Björk, J. Knoch, H. Schmidt, H. Riel, W. Riess, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 193504.
- ⁹⁶ Y. Wang, K. Lew, T. Ho, L. PAn, S.W. Novak, E.C. Dickey, J.M. Redwing, T.S. Mayer, *NanoLetters*, 5 (2005) 2139.
- ⁹⁷ F. Li, P.D. Nellist, D.J.H. Cockayne, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 263111.
- ⁹⁸ C. Wiethoff, F. M. Ross, M. Copel, M.H. Hoegen, F.J.M. Herringdorf, *Nanoletters*, 8 (2008) 3065.
- ⁹⁹ H. Schmid, M.T. Björk, J. Knoch, S. Karg, H. Riel, W. Riess, *Nanoletters*, 9, (2009)173.
- ¹⁰⁰ A.Solanki, Thèse, Université de Grenoble, (2012).
- ¹⁰¹ S. Sharma, T.I. Kamins, R. S. Williams, *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, A 80 (2005) 1225.
- ¹⁰² D. M. Dobkin, M. K. Zuraw, Principles of Chemical Vapour Deposition. Kluwer Academic Publisher, (2003).
- ¹⁰³ Filiale de 'CVD Equipment Corporation' <http://www.cvdequipment.com/>
- ¹⁰⁴ C. Cheng, H. Jin, *Nano Today*, 7 (2012) 327.
- ¹⁰⁵ D. Wang, F. Qian, C. Yang, Z. Zhong, C. M. Lieber, *Nano Letters*, 4 (2004) 871.
- ¹⁰⁶ X. Jiang, B.Tian, J. Xiang, F. Qian, G. Zheng, H. Wang, *PNAS*, (2011) 2.
- ¹⁰⁷ K. Jun, J. M. Jacobson, *NanoLetters*, 10 (2010) 2777.

- ¹⁰⁸ **P. Gentile, T. David, F. Dhalluin, D. Buttard, N. Pauc, M. Den Hertog, P. Ferret, T. Baron.**, *Nanotechnology*, 19 (2008) 125608.
- ¹⁰⁹ **T. Kawashima, T. Mizutani, T. Nakagawa, H. Torii, T. Saitoh, K. Komori, M. Fujii**, *Nano letters*, 8 (2008) 362.
- ¹¹⁰ **F. Oehler, P. Gentile, T. Baron, M. Den Hertog, J.L. Rouvière, P. Ferret**, *Nanotechnology*, 20 (2009) 245602.
- ¹¹¹ **G. S. Doerk, N. Ferralis, C. Carraro, R. Maboudian**, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 5376.
- ¹¹² **G. S. Doerk, V. Radmilovic, R. Maboudian**, *Applied Physics Letters*, 96 (2010) 123117.
- ¹¹³ **Y. Wan, Y. Wang, B. Chen, Y. Fang, J. Sha**, *Physica Status Solidi (C)*, 6 (2009) 687.
- ¹¹⁴ **E. Dailey, P. Madras, J. Drucker**, *Journal of Applied Physics*, 108 (2010) 064320.
- ¹¹⁵ **R. Boukhicha, L. Vincent, C. Renard, C. Gardès, V. Yam, F. Fossard, G. Patriarche, F. Jabeen, D. Bouchier**, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 3304.
- ¹¹⁶ **L. Vincent, R. Boukhicha, C. Gardès, C. Renard, V. Yam, F. Fossard, G. Patriarche, F. Jabeen, D. Bouchier**, *Journal of Materials Science*, 47 (2011) 1609.
- ¹¹⁷ **M. Hoch**, *J. Alloys Compounds*, 220 (1995) 27.
- ¹¹⁸ **E. I. Givargizov**, *J. Cryst. Growth*, 31(1975) 20.
- ¹¹⁹ **G. Oskam, J G Long**, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) 1927.

Chapitre III

Méthodes de caractérisation électrochimique

I) Montages, électrolytes et préparation des échantillons

- A) La préparation des échantillons
- B) Les électrolytes
- C) Le montage à trois électrodes
- D) Le montage à deux électrodes-Tests en dispositifs

II) Techniques de caractérisation électrochimique

- A) Voltampérométrie cyclique
 - 1) Principe et informations obtenues
 - 2) Détermination de la fenêtre électrochimique
 - 3) Réponse caractéristique d'un supercondensateur
- B) Cyclage galvanostatique
 - 1) Principe et informations obtenues
 - 2) Réponse caractéristique d'un supercondensateur
- C) Spectroscopie d'impédance électrochimique
 - 1) Principe
 - 2) Cas des supercondensateurs
 - 3) Mesure de l'ESR (Résistance Equivalente en Série)
 - 4) Temps de relaxation: Modèle en fréquence de P. Simon⁵
 - 5) Cas des électrodes en silicium
- D) Chronopotentiométrie
 - 1) Principe
 - 2) Utilisation dans le cas des supercondensateurs

III) Calcul de la capacité

- A) A partir des courbes de voltampérométrie cyclique
- B) A partir des courbes de cyclages galvanostatiques
- C) A partir des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique
- D) Dans le cas de nos études

IV) Etudes des micro-supercondensateurs

- A) Méthodologie
- B) Calcul des performances des micro-supercondensateurs
 - 1) La capacité
 - 2) La résistance équivalente en série (ESR)
 - 3) La densité d'énergie
 - 4) La densité de puissance surfacique
 - 5) La stabilité au cyclage

I) Montages, électrolytes et préparation des échantillons

A) La préparation des échantillons

Les substrats de silicium (nanostructuré ou non) sont directement utilisés en tant qu'électrode après une préparation de surface rapide, décrite ci-dessous. Celle-ci est la même pour tous les échantillons, sauf indication spéciale dans le texte.

Les électrodes en silicium massif sont lavées dans trois bains d'acétone puis d'isopropanol sous ultra-sons pour enlever les impuretés organiques présentes à leur surface puis désoxydés avec une solution d'HF, 10%. Ils sont ensuite oxydés à l'air pendant une semaine. L'importance de cette couche d'oxyde sera présentée au chapitre IV. Les électrodes en silicium nanostructuré sont juste oxydées à l'air pendant une semaine à leur sortie du four CVD.

B) Les électrolytes

La préparation des électrolytes et toutes les caractérisations électrochimiques sont effectuées en boîte à gant à température ambiante.

Plusieurs électrolytes ont été testés sur silicium massif mais seuls trois ont été retenus pour les études des électrodes en silicium nanostructuré:

- un électrolyte organique classiquement utilisé dans le domaine des supercondensateurs (solution de tétraéthylammonium-tétrafluoroborate (NEt_4BF_4) (FlukaChemika) dans du propylène carbonatei (PC) (Sigma-Aldrich) à une concentration de 1M, noté " NEt_4BF_4 (1M), PC",
- un liquide ionique (1-éthyl-3-éthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imideii, noté "EMI-TFSI" (Solvionic)
- un mélange de ce liquide ionique avec du propylène carbonate (PC) à une concentration de 1M, noté "EMI-TFSI (1M), PC".

Seuls les résultats obtenus avec ces trois électrolytes sont présentés dans ce manuscrit.

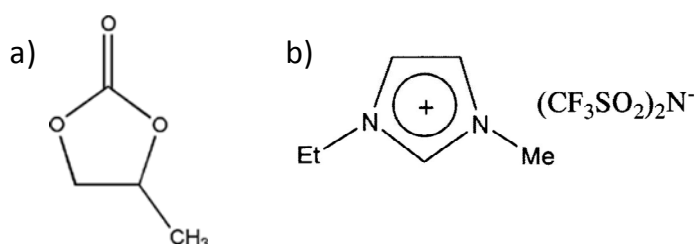


Figure III- 1: Formules chimiques de (a) propylène carbonate et (b) EMI-TFSI

Le sel (NEt_4BF_4) est préalablement séché sous vide à 110°C pendant une nuit. Le propylène carbonate (PC) est ouvert et utilisé directement en boîte à gant après réception (anhydre, pureté=99,7%). Le

ⁱ Pureté=99,7%, eau ≤ 20 ppm

ⁱⁱ Pureté =99,5%, halogènes ≤ 5 ppm, eau $\leq 0,05$ ppm avant séchage

liquide ionique est séché pendant 48 h sous vide à 70°C avant d'être utilisé en boîte à gant. Les propriétés (conductivité ionique, viscosité,...) de ces trois électrolytes sont reportées au Tableau III- 1

Tableau III- 1: Propriétés physico-chimiques des électrolytes

Electrolyte	NEt ₄ BF ₄ (1M), PC	EMI-TFSI
Viscosité (cP)	25,3	24,5
Conductivité ionique (mS.cm ⁻¹)	10,6	9,1
Température d'ébullition (°C)	242	307
Fenêtre électrochimique ⁱⁱⁱ (V)	2,5	4,7

C) Le montage à trois électrodes

La caractérisation électrochimique des électrodes est réalisée dans un montage à trois électrodes dans un grand volume d'électrolyte (de 0, 5 à 5 mL suivant la cellule utilisée). Avec ce montage, nous déterminons les propriétés électrochimiques de l'électrode seule en contact un électrolyte et répondons aux questions suivantes : Sur quelle gamme de potentiel le système électrode-électrolyte est-il stable ? Des réactions rédox se produisent-elles dans cette gamme de potentiel ? L'électrode est-elle capacitive ? Quelle est sa capacité ? Son comportement change-t-il avec le temps passé dans l'électrolyte ? ...

Ce montage est composé d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une contre-électrode (Figure III- 2). L'électrode de référence permet de contrôler précisément les potentiels imposés à l'électrode de travail. La contre-électrode évite que des réactions électrochimiques ne se produisent à l'électrode de référence, ce qui entraînerait une perte de précision des potentiels imposés à l'électrode de travail.

Dans nos études, quelque soit l'électrode de travail, l'électrode de référence est une électrode Ag⁺ (10⁻³ M)/Ag et la contre-électrode est en platine. Le choix de l'électrode de référence est explicité en annexe 3.

Les mesures ont été réalisées avec un potentiostat/galvanostat Autolab équipé d'un module bas courant et de spectroscopie d'impédance électrochimique. Le logiciel GPES a été utilisé pour l'acquisition et le traitement des données des voltampérométries cycliques et des cyclages galvanostatiques et le logiciel FRA pour celles des mesures d'impédances.

Les cellules électrochimiques utilisées sont différentes pour une électrode de travail en platine et en silicium.

Etude sur électrode de platine

Chaque électrolyte a été préalablement caractérisé avec une électrode de travail en platine afin de déterminer leur fenêtre électrochimique et de vérifier qu'aucune réaction parasite due à une impureté

ⁱⁱⁱ Gamme de potentiel dans laquelle l'électrode et l'électrolyte sont stables.

n'avait lieu. Le montage est réalisé dans une cellule en verre remplie d'électrolyte dans laquelle les trois électrodes trempent.

Etude des électrodes en silicium

Les substrats de silicium (nanostructuré ou non) sont directement utilisés en tant qu'électrode de travail. Dans la cellule utilisée, une seule face du substrat en silicium est en contact avec l'électrolyte (celle nanostructurée dans le cas des électrodes nanostructurées) et l'autre est en contact avec le collecteur de courant. Deux types de cellules ont été utilisées: une cellule réalisée au laboratoire (Figure III- 2) dans laquelle le collecteur de courant est en acier inoxydable ($V = 5 \text{ mL}$) et une cellule adaptée de chez Biologic (Figure III- 3) dans laquelle le collecteur de courant est en cuivre ($V = 1 \text{ mL}$). Un joint garantit l'étanchéité des cellules. La surface de la face en contact avec l'électrolyte est de $0,2 \text{ cm}^2$. Les résultats des études utilisant ce montage sont présentés au chapitre IV.

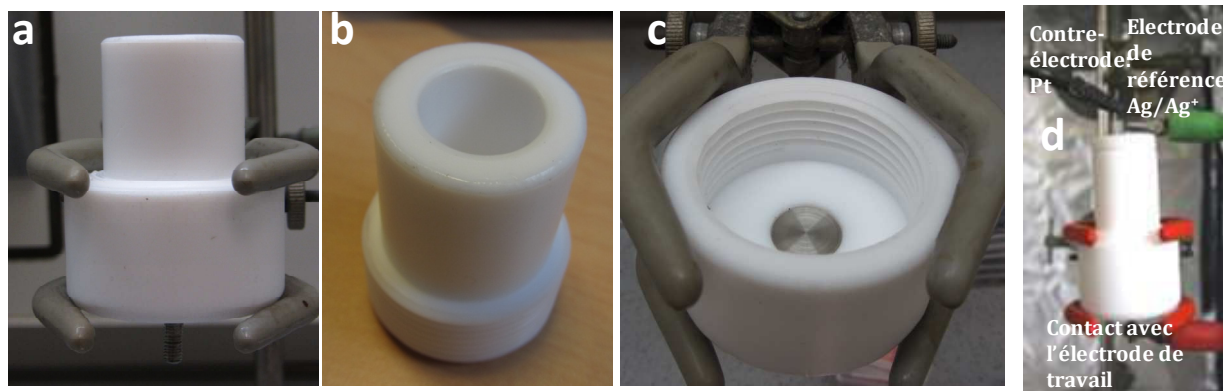


Figure III- 2: Photos de la cellule de caractérisation électrochimique faite maison. (a) vue globale une fois vissée, (b) partie haute et (c) partie basse dans laquelle on visse la partie haute. On dépose l'échantillon de silicium au milieu sur le collecteur de courant. Un joint assure l'étanchéité. (d) Montage à trois électrodes utilisant cette cellule.

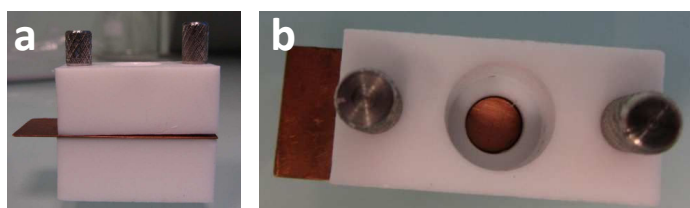


Figure III- 3: Photo de la cellule de caractérisation électrochimique adaptée de chez Biologic en ajoutant une plaque de cuivre servant de collecteur de courant. Vue du montage complet (a) de profil et (b) de dessus. Un joint assure l'étanchéité.

RQ: Le logiciel GPES ne permet pas la limitation en potentiel lors du cyclage galvanostatique. Le temps de charge et de décharge sont fixés. Ces mesures ne sont donc utilisées qu'à titre indicatif pour déterminer la capacité des

électrodes et comparer cette valeur avec celles obtenues avec les autres méthodes (Voltampérométrie cyclique et Spectroscopie d'impédance électrochimique^{iv}).

D) Le montage à deux électrodes-Tests en dispositifs « micro-supercondensateur »

Des montages à deux électrodes, c.a.d. en dispositifs de type sandwich sont similaires à ceux qui pourraient être commercialisés. Ils ont été réalisés (Figure III- 4) en assemblant deux électrodes en silicium séparées par un séparateur (papier Whatman^v) imbibé d'électrolyte. Les deux électrodes en silicium peuvent être identiques (montage symétrique) ou différentes (montage asymétrique). Leurs performances (capacité, densité d'énergie et de puissance, stabilité au cyclage, autodécharge...) sont évaluées pour vérifier qu'elles correspondent aux exigences requises pour une future commercialisation.

Les micro-supercondensateurs sont testés dans des cellules faites maison adaptées à la morphologie carrée de nos échantillons (Figure III- 5). Différentes versions de cellules de tests ont été réalisées pendant cette thèse au fur et à mesure de leur amélioration. Ces différentes cellules sont appelées « cellule 1^{ère} et 2^{ème} génération » suivant l'ordre chronologique de leur mise en service. Dans tous les cas, les collecteurs de courant sont en acier inoxydable. Une nouvelle génération (la 3^{ème}) dans laquelle une pseudo-électrode de référence en Argent peut y être introduite est en cours de développement à l'IMN Nantes. Ce nouveau montage permettra de suivre le fonctionnement de chaque électrode au cours du cyclage galvanostatique et de comprendre les limitations rencontrées lors de cette thèse. Les résultats des études utilisant ces montages sont présentés au chapitre V.

iv Le laboratoire n'a été équipé d'un potentiostat VSP permettant l'étude de cyclage en charge/décharge galvanostatique qu'en Janvier 2013.

v Référence : Ashless 41, CAT N° 1441150, épaisseur $\approx 220\mu\text{m}$

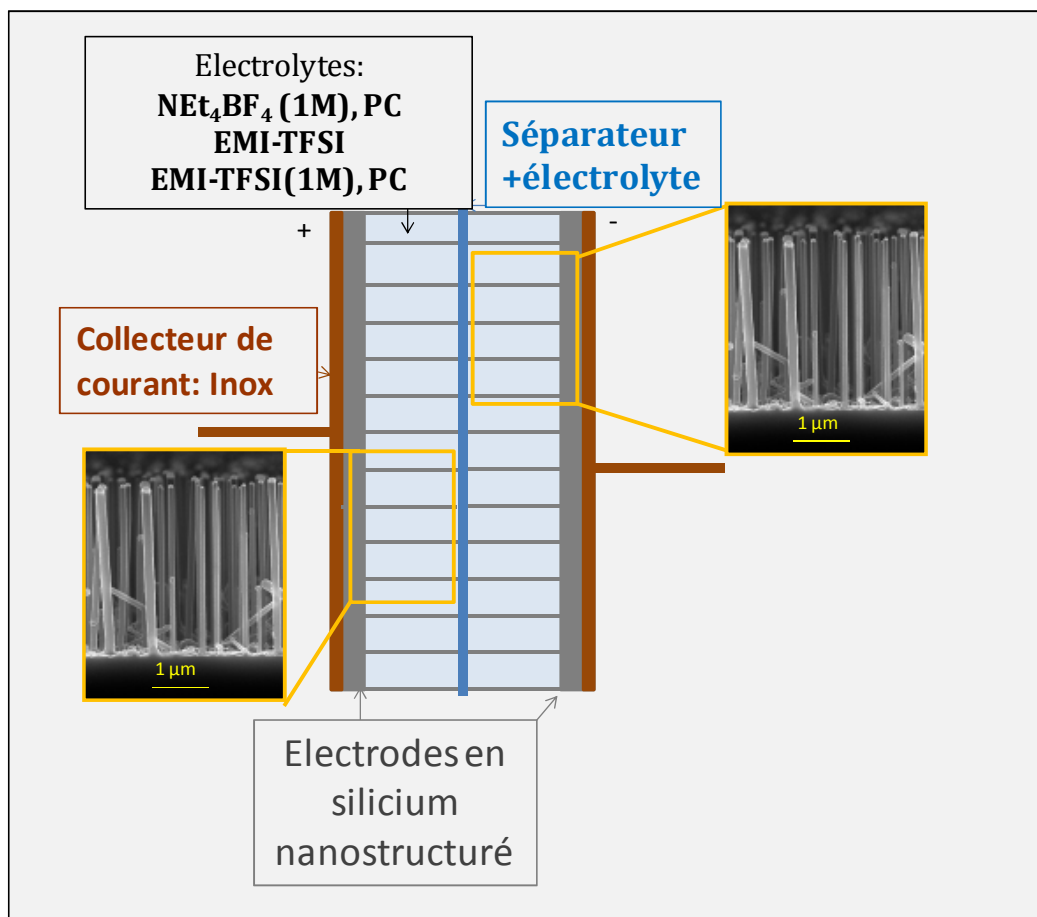


Figure III- 4: Schéma des micro-supercondensateurs de type sandwich (dispositif à deux électrodes)

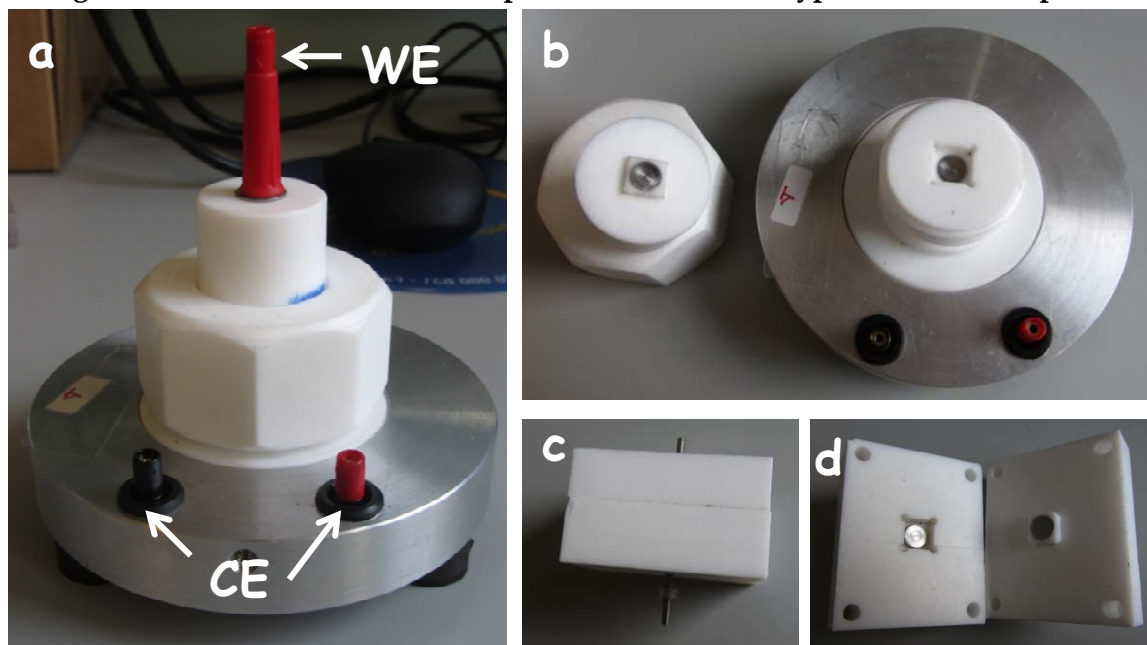


Figure III- 5: Photos de cellules de caractérisation des dispositifs à deux électrodes faites maison. (a-b) Deuxième génération. (a) Vue une fois montée, (b) vue de l'intérieur. (c-d) Première génération. (c) Vue une fois montée, (d) vue de l'intérieur.

II) Techniques de caractérisation électrochimique

Quatre techniques de caractérisation électrochimique ont été utilisées: la voltampérométrie cyclique, le cyclage galvanostatique, la spectroscopie d'impédance électrochimique¹ et la chronopotentiométrie. Elles sont complémentaires. Leur principe et les informations qu'elles apportent seront expliqués avant d'approfondir les calculs permettant d'évaluer la capacité des électrodes et les performances des micro-supercapaciteurs.

A) Voltampérométrie cyclique

1) Principe et informations obtenues

La voltampérométrie cyclique est une des techniques d'analyses électrochimiques parmi les plus utilisées. Elle consiste à appliquer un balayage linéaire en potentiel au cours du temps et d'examiner la réponse en densité de courant.

Le balayage se fait en deux étapes (Figure III- 6-a) :

- balayage aller : vers les potentiels croissants (ou décroissants) de $E_{initial}$ à E_{final} tel que $E(t) = E_i + vt$ où v représente la vitesse de balayage en $V.s^{-1}$ et t le temps en s,
 - balayage retour : vers les potentiels décroissants (ou croissants) de E_{final} à $E_{initial}$ tel que $E(t) = E_f - vt$
- Avec E le potentiel imposé à l'électrode, v la vitesse de balayage (modulable) et t le temps

Elle permet à la fois de déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique (ESW-Electrochemical Stability Window), c.a.d. la plage de potentiel dans laquelle l'électrolyte et l'électrode ne réagissent pas (Figure III- 7-a) et de vérifier le comportement capacitif des électrodes et la présence de réactions d'oxydo-réduction. Celles-ci entraînent un transfert d'électrons qui se traduit par l'apparition d'un pic sur la courbe de voltampérométrie cyclique (Figure III- 6-c). La réponse « retour » permet d'obtenir des informations sur la réversibilité de ces réactions.

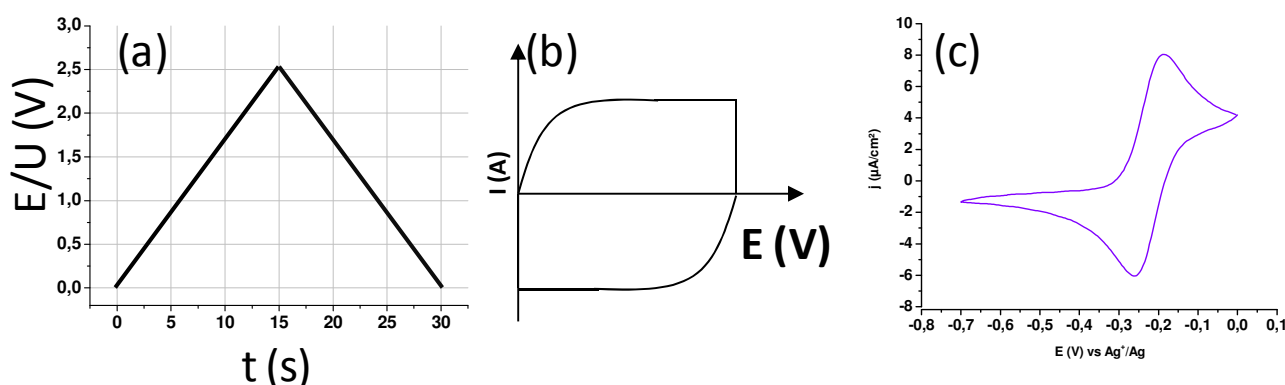


Figure III- 6: (a) Créneau de potentiel (ou de tension) appliqué lors d'une mesure de voltampérométrie cyclique. (b) Réponse idéale d'un supercondensateur purement capacitif lors d'une mesure de voltampérométrie cyclique. (c) Réponse d'un composé redox à une mesure de voltampérométrie cyclique.

Expérimentalement, les mesures sont généralement effectuées avec plusieurs vitesses de balayages comprises entre 2 mV.s^{-1} et 5 V.s^{-1} dans la fenêtre électrochimique de l'électrolyte utilisé.

2) Détermination de la fenêtre électrochimique

A partir des courbes de voltampérométrie cyclique, la fenêtre électrochimique du système électrode/électrolyte peut être déterminée suivant deux méthodes.

Dans la première méthode, les limites sont définies en prenant les valeurs de potentiels correspondant à des valeurs de densité de courant j_{red} en réduction et j_{ox} en oxydation préalablement fixés arbitrairement^{2,3}. A noter que j_{red} et j_{ox} peuvent être différents.

La seconde méthode consiste à prolonger chaque mur de solvant par une droite, coupant ainsi l'axe des abscisses (densité de courant nulle) aux bornes du domaine de stabilité électrochimique⁴ (Figure III- 7-b).

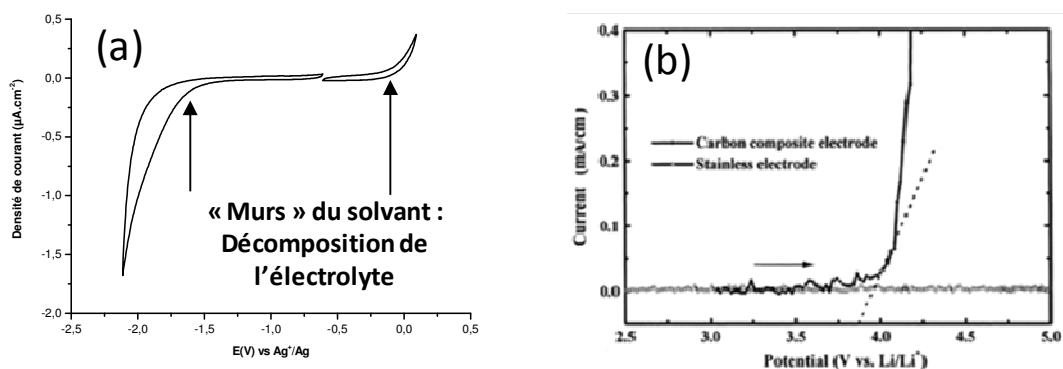


Figure III- 7: (a) Courbe de Voltampérométrie cyclique d'un électrolyte montrant les bornes de la fenêtre de stabilité électrochimique. (b) Exemple de détermination de la borne supérieure de la fenêtre électrochimique pour un électrolyte selon 4.

Tous les chercheurs n'utilisent pas la même méthode pour déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique. Il est donc difficile d'établir une comparaison fiable entre les différentes études reportées dans la littérature. Dans notre cas, la seconde méthode sera utilisée.

Les fenêtres électrochimiques de chaque électrolyte sont déterminées sur des électrodes en platine silicium massif fortement dopé et dans un montage à trois électrodes, décrit préalablement. Les résultats de cette détermination sont exposés (Résultats chapitre IV-I-B).

3) Réponse caractéristique d'un supercondensateur

La courbe de voltampérométrie cyclique d'un supercondensateur purement capacitif idéal est un rectangle (Figure III- 6-b): Aucune réaction faradique n'a lieu dans la fenêtre de potentiel choisie et les phénomènes sont réversibles. Les écarts à cette forme rectangulaire observables expérimentalement sont expliqués par l'existence de résistances en série ou en parallèle (résistances du matériau d'électrode, de

contact, de l'électrolyte dans les pores,...). D'après la loi d'ohm, la tension du dispositif est reliée à l'intensité via la formule : $U = R \times i$ avec U la tension, R la résistance et i l'intensité.

B) Cyclage galvanostatique

1) Principe et informations obtenues

Cette technique consiste à réaliser des cycles de charge/décharge : on impose une intensité et on mesure la réponse en potentiel en fonction du temps. L'inversion de signe du courant imposé se passe quand l'électrode atteint un potentiel limite fixé (correspondant en général aux bornes de la fenêtre de stabilité électrochimique). Typiquement, on applique alternativement un courant positif (+i) puis négatif (-i). Un cycle correspond à une charge et une décharge complète (Figure III- 8). La résistance série^{vi} (ESR) et la capacité (C) de l'électrode peuvent être déterminée à partir des courbes de cyclage galvanostatique.

Une série de cycles est appelée cyclage galvanostatique : il permet d'étudier l'évolution de ses performances (capacité, énergie, puissance, résistance) dans le temps et de simuler ce que subit le supercondensateur en fonctionnement^{vii}. Ce dernier est principalement effectué avec les micro-supercondensateurs (dispositifs à deux électrodes). Les calculs, permettant de déterminer leurs performances, sont détaillés au Chapitre III-III et IV.

^{vi} De l'anglais, « Equivalent Serie Resistance »

^{vii} L'appareil, alimenté par le supercondensateur, requiert un certain courant. En fonctionnement, un convertisseur transforme le profil de tension triangulaire en tension continue sous laquelle l'appareil est alimenté.

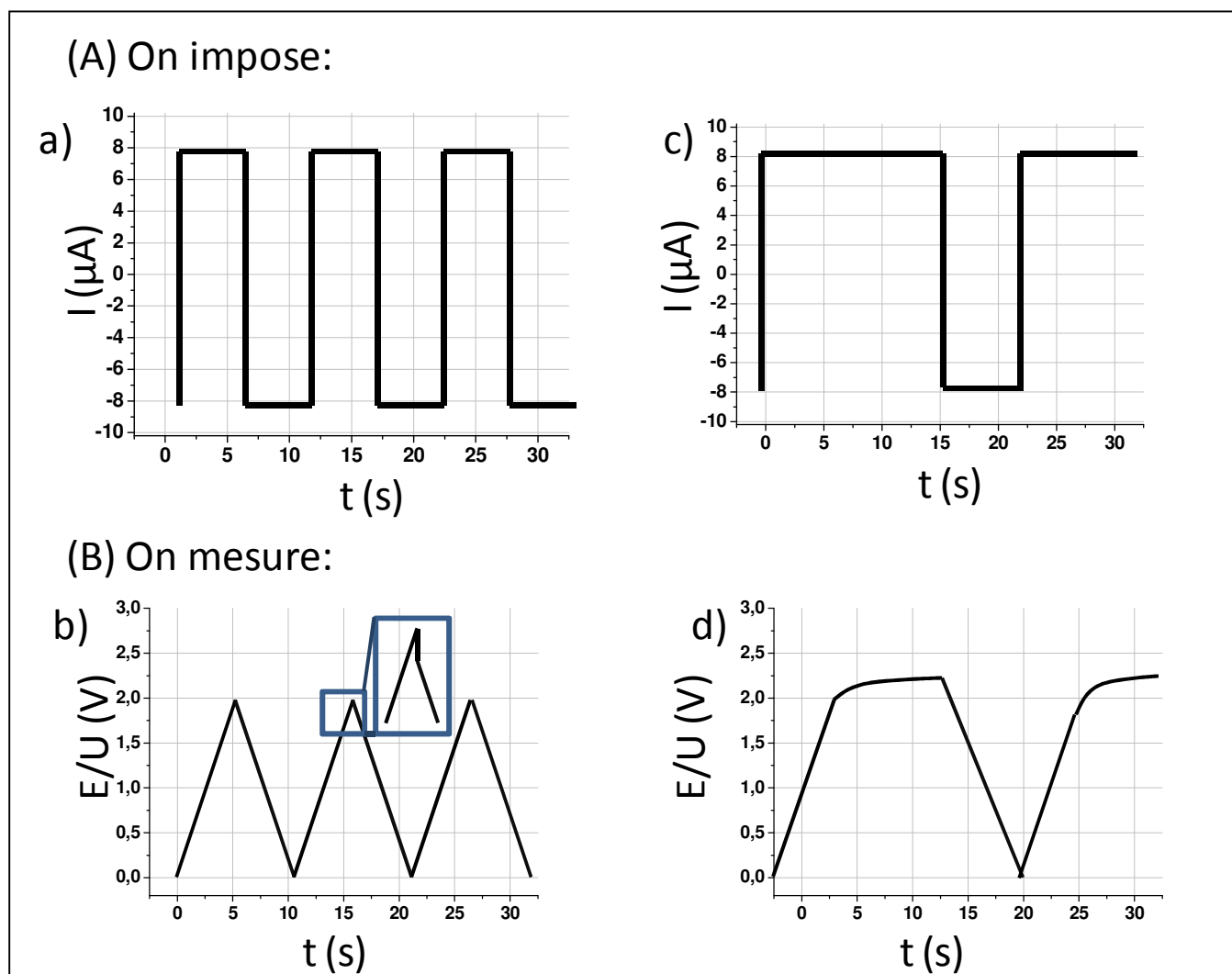


Figure III- 8: Schéma présentant le principe des mesures de cyclage galvanostatique. (a-c) Ce qu'on impose: créneaux en courant et (b-d) Ce qu'on mesure dans le cas d'un supercondensateur purement capacitif: tension ou potentiel en fonction du temps. On impose des créneaux de courant dont le signe change quand la valeur seuil de tension ou potentiel est atteinte. La valeur seuil est de 2V dans le cas de (a-b) et 2,2V pour (c-d). L'encart en B-b souligne la chute brutale de la tension se produisant au début de la décharge. Celle-ci permet de déterminer la résistance équivalente en série (ESR) du système étudié. Sa détermination est expliquée au Chapitre III-IV.

2) Réponse caractéristique d'un supercondensateur

La réponse en tension à un créneau d'intensité d'un supercondensateur purement capacitif idéal est linéaire (Figure III- 8-b). Lors du cyclage, sa réponse est donc une succession de triangles "symétriques" dont les valeurs absolues des pentes sont égales. Lorsque ces derniers ne sont pas symétriques, cela indique qu'il y a des pertes dans le système entre la charge et la décharge. Cependant, si le potentiel de décomposition de l'électrolyte est atteint (mur du solvant), la réponse n'est plus linéaire, la charge n'est alors plus seulement due à la charge de la double couche électrochimique (Figure III- 8-d). Il faut donc

veiller à ne pas dépasser ces valeurs limites de potentiel et à rester dans la fenêtre de stabilité électrochimique.

Un supercondensateur purement capacitif peut être modélisé par un circuit RC série. Cette modélisation permet de déterminer la capacité et la résistance(ESR).

Si un courant i est appliqué à un supercondensateur, la tension résultante est donnée par la relation:

$$U = U_{\text{résistance}} + U_{\text{condensateur}} = i \times \text{ESR} + \frac{q}{C} = i \times \text{ESR} + \frac{i}{C} \times \int_0^t dt = i \times \left(\text{ESR} + \frac{t}{C} \right) \quad (\text{Formule III- 1})$$

Avec U la tension,

C la capacité du supercondensateur,

ESR la résistance équivalente en série,

i l'intensité,

t le temps,

q la charge.

C) Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique permettent d'obtenir des informations qualitatives sur le système étudié (comportement capacitif, résistif, diffusif, modifications ou réactions de surface ...) et de calculer l'ESR et la capacité des électrodes et micro-supercondensateurs étudiés.

1) Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une généralisation de la mesure de la résistance électrique par la loi d'Ohm appliquée aux tensions alternatives selon l'Équation

$$U(\omega) = Z(\omega) \times I(\omega) \quad (\text{Formule III- 2})$$

Avec U la tension, I l'intensité et Z la réponse en impédance

Techniquement, une tension sinusoïdale de faible amplitude (typiquement ± 5 mV) et de fréquence f (ou pulsation ω) connue est appliquée à la cellule. La tension appliquée est de la forme suivante :

$$U = U_0 + \Delta U \sin(\omega t) \quad (\text{Formule III- 3})$$

avec

- U_0 tension initiale du supercondensateur (V),

(dans toute notre étude, U_0 est la tension en circuit ouvert de la cellule, voisine de 0 V)

- ΔU l'amplitude du signal (V)

- ω la pulsation (Hz) ; $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du signal (Hz)

La réponse en courant, elle-même sinusoïdale (de même fréquence mais avec un déphasage ϕ est mesurée. Elle est de la forme :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin (\omega t - \phi) \quad \text{(Formule III- 4)}$$

Avec

- I_0 courant initial du supercondensateur (A), dans toute notre étude I_0 est nul.

- ΔI l'amplitude du signal (V)

- ω la pulsation (Hz) ; $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du signal (Hz)

- ϕ la phase.

La tension appliquée et la réponse en courant peuvent également être mises sous forme complexe afin de faciliter les traitements mathématiques:

$$U(\omega) = U_m \times e^{j\omega t} \quad \text{(Formule III- 5)}$$

$$I(\omega) = I_m \times e^{j(\omega t + \phi)} \quad \text{(Formule III- 6)}$$

Avec U_m la tension maximale, I_m l'intensité maximale,

ω la pulsation,

t le temps,

ϕ la phase.

L'impédance complexe est définie par le rapport entre la tension appliquée et le courant de réponse:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_m}{I_m} e^{-j\phi} \quad \text{(Formule III- 7)}$$

Avec U_m la tension maximale, I_m l'intensité maximale,

ω la pulsation,

t le temps,

ϕ la phase.

$$\text{L'impédance complexe s'écrit alors: } Z(\omega) = Z'(\omega) + j \times Z''(\omega) \quad \text{(Formule III- 8)}$$

Avec Z' sa partie réelle, Z'' sa partie imaginaire.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est obtenue par un balayage à différentes fréquences, typiquement entre 50 kHz et 10 mHz. La variation d'impédance est généralement représentée dans le plan de Nyquist : l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance ($-Z''$) est tracée en fonction de sa partie réelle (Z') pour différentes fréquences (Figure III- 9).

Expérimentalement, les mesures ont été effectuées pour plusieurs valeurs de potentiel dans la fenêtre de stabilité du système, en particulier au potentiel de circuit ouvert (OCP) dans le cas de l'étude dans le montage à trois électrodes et à tension nulle dans le cas de l'étude en dispositif à deux électrodes.

L'amplitude de ce signal est fixée à 10 mV et la fréquence varie de 10 kHz à 10 mHz pour les études en montage à trois électrodes et de 400 kHz à 100 mHz pour les montages à deux électrodes (micro-supercondensateur) ...

2) Cas des supercondensateurs

Le modèle d'un supercondensateur idéal est constitué d'une résistance et d'un condensateur montés en série. L'impédance complexe d'un supercondensateur s'exprime donc comme celle d'un circuit RC suivant l'expression:

$$Z = ESR + \frac{1}{jC\omega} \quad \text{(Formule III- 9)}$$

Avec - ESR la résistance en série du supercondensateur (Ω)

- C la capacité du supercondensateur (F)

- ω la pulsation (Ω).

La Formule III-8 montre que, à haute fréquence ($\omega \rightarrow \infty$), l'impédance tend vers une résistance pure et que, à basse fréquence ($\omega \rightarrow 0$), l'impédance tend vers une capacité pure. La partie à basse fréquence, qui correspond au comportement capacitif du supercondensateur, est caractérisée par une droite quasiment verticale et prend en compte tous les phénomènes cinétiques. Lorsque la fréquence augmente on observe la transition entre les comportements capacitifs et résistif du supercondensateur. La fréquence de coude (f_0) caractérise cette transition. La partie à haute fréquence, qui correspond au comportement résistif du supercondensateur, est caractérisée par une droite de pente 45°, appelée région de Warburg et correspond aux différentes résistances du supercondensateur (résistances électroniques des matériaux, résistances de contact...).

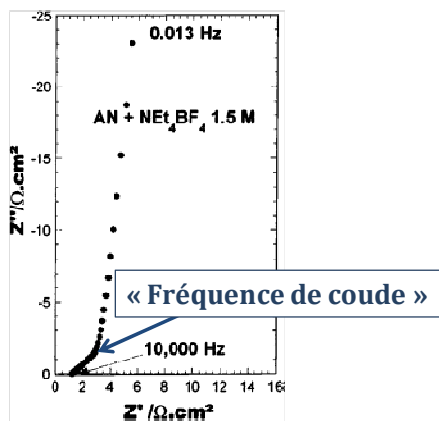


Figure III- 9: Diagramme de Nyquist d'un supercondensateur en Carbone purement capacitif⁵.

3) Mesure de l'ESR (Résistance Equivalente en Série)

L'ESR de la cellule est obtenue de la façon suivante :

$$ESR(\omega) = Z' \times S \quad \text{Formule III- 10}$$

Avec :

- ESR(ω) la résistance série équivalente ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- S la surface de l'électrode (cm^2)
- Z' la partie réelle de l'impédance (Ω)

La résistance interne est la valeur de l'ESR lorsque la partie imaginaire est nulle. Elle correspond à la somme des résistances présentes dans le système: résistances intrinsèques de la matière active et des collecteurs de courant, résistance de l'électrolyte dans le séparateur et les résistances de contact entre matière active et collecteur de courant.

4) Temps de relaxation: Modèle en fréquence de P. Simon et al⁵

Le temps de relaxation des supercondensateurs (τ_0) peut être estimé en analysant le comportement en fréquence du supercondensateur par le modèle de la capacitance complexe des mesures d'impédance.

La capacitance complexe est définie suivant les équations:

$$Z(\omega) = \frac{1}{j \times \omega \times C(\omega)} \quad (\text{en Ohm}) \quad (\text{Formule III- 11})$$

$$\text{Où } C(\omega) = C'(\omega) - j \times C''(\omega) \quad (\text{en Farad}) \quad (\text{Formule III- 12})$$

Avec C' la partie réelle et C'' la partie imaginaire de la capacitance

La combinaison des formules ci-dessus conduit aux expressions de C' et C'' ci-dessous :

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega \times |Z(\omega)|^2} \quad (\text{en Farad}) \quad (\text{Formule III- 13})$$

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega \times |Z(\omega)|^2} \quad (\text{en Farad}) \quad (\text{Formule III- 14})$$

Avec Z' (ω) la partie réelle et Z'' (ω) la partie imaginaire de Z(ω)

-C' représente la variation de l'énergie disponible stockée en fonction de la fréquence utilisée.

-C'' représente les pertes ayant lieu pendant le stockage de la charge. La courbe de C'' en fonction de la fréquence présente la dispersion de la capacitance en fonction des pertes d'énergie (Figure III- 10). Le pic observé peut être utilisé pour déterminer la fréquence (f_0) reliée à la constante de temps de relaxation (τ_0), caractéristique du supercondensateur dans sa globalité. Il définit la limite entre le comportement principalement résistif à haute fréquence ($f > 1/\tau_0$) et celui capacitif à faibles fréquences ($f < 1/\tau_0$).

Quand le temps de relaxation est faible, cela signifie qu'il y a peu de pertes dans le système et que le temps de réponse du supercondensateur est rapide (temps de charge et décharge rapide).

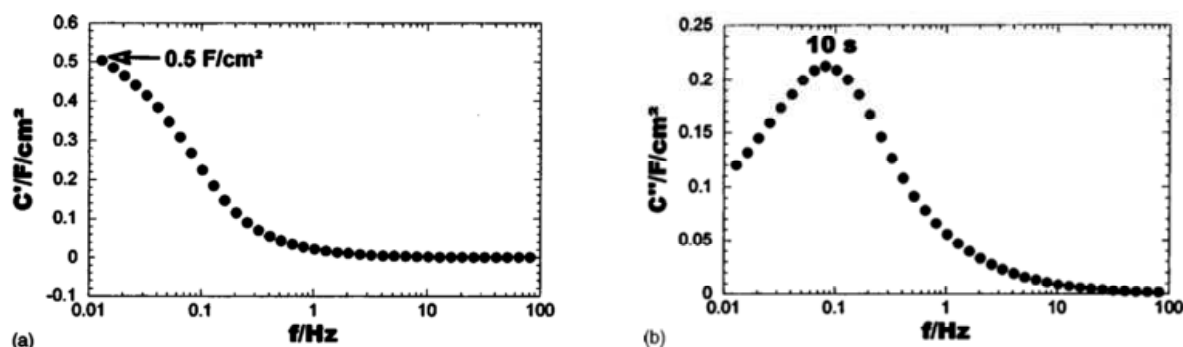


Figure III- 10: Evolution de (a) la partie réelle et (b) la partie imaginaire de la capacitance en fonction de la fréquence pour des cellules de 4 cm² assemblées avec deux électrodes contenant 15 mg.cm⁻² de carbone activé PICTACTIF SC dans l'électrolyte NEt₄BF₄ (1,5 M), Acétonitrile⁵.

5) Cas des électrodes en silicium

a) Détermination du potentiel de bandes plates

Chemla et al⁶ ont développé une méthode s'appuyant sur des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique pour pouvoir déterminer le potentiel de bandes plates de systèmes silicium/oxyde/électrolyte. Ils ont aussi démontré la validité de son modèle sans présence d'oxyde (électrolyte HF).

Ces mesures ont été réalisées en utilisant HCl (0,1M) comme électrolyte et du silicium moyennement dopé p ($N=10^{15}$ - 10^{16}). Le système est modélisé avec le circuit équivalent reporté Figure III-11-C. Le condensateur est remplacé par un composant CPE^{viii} car la couche d'oxyde n'a pas un comportement purement capacitif. Il est aussi indiqué que du silicium moyennement dopé n possède un comportement similaire mais de signe opposé. Généralement, en déplétion, Csc est autour de 0,01 μ F et Cox autour de quelques farads⁶.

^{viii} Un composant CPE, « Constant Phase Element » permet de modéliser un comportement capacitif ou résistif s'éloignant de l'idéalité. L'impédance complexe s'exprime avec la formule : $Z_{CPE} = \frac{1}{Q \times (j\omega)^\alpha}$. L'écart à l'idéalité est quantifié par la constante α (comprise entre 0 et 1). Elle représente la répartition des constantes de temps des différents éléments mis en parallèle dans la modélisation du système étudié. Plus la répartition est fine, plus α est élevée et plus le système est idéal.

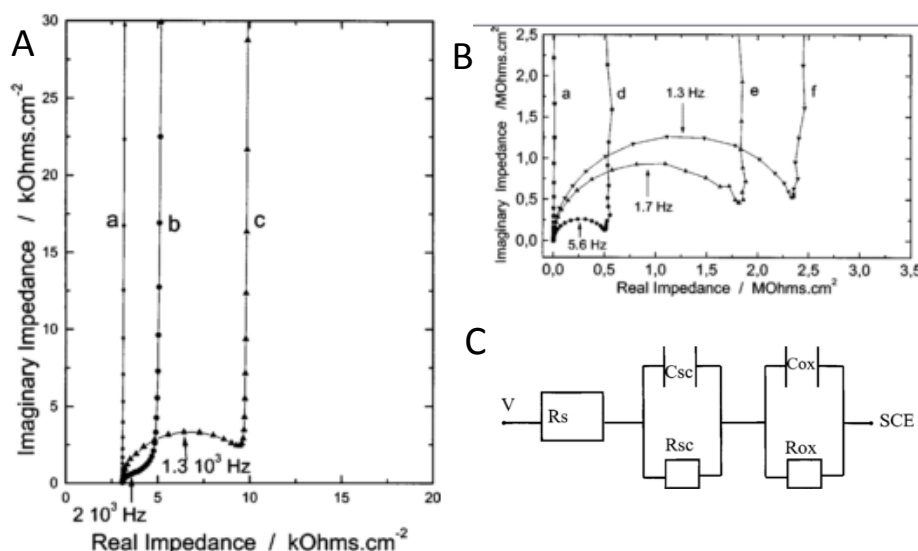


Figure III- 11: A) Diagramme d'impédance de Nyquist de silicium dopé p recouvert d'une couche d'oxyde thermique de 22 Å à différents potentiels: a) +0, 2V, d) -0,4 V, e) -0,6 V, f) -0,8 V vs SCE^{ix}. B) Zoom des diagrammes d'impédance de Nyquist de silicium dopé p recouvert d'une couche d'oxyde thermique de 22 Å à différents potentiels: a) + 0,2 V, b) 0 V, e) -0,1 V vs SCE. C) Circuit équivalent du système étudié en A et B⁶.

Les mesures ont été enregistrées avec des fréquences de 10 kHz à 0,05 Hz pour plusieurs potentiels compris entre [-0,8 V ; 1 V] vs SCE. La limite en réduction est due à la formation non négligeable de H₂ à l'électrode qui entraîne la formation non négligeable de défauts de surface dans la couche d'oxyde. A partir de 0,2/0,4 V vs SCE, il se passe une oxydation anodique du silicium et la couche d'oxyde grossit. Les diagrammes de Nyquist change d'allure en fonction du potentiel appliqué. Plus le potentiel appliqué est positif, plus la boucle à haute fréquence est petite. A partir d'un certain potentiel, elle n'est même plus visible. Cette boucle est reliée à la zone de charge d'espace et permet de déterminer les valeurs de C_{sc} et R_{sc}. Elle n'est visible que dans le cas où le semi-conducteur est en état de déplétion. Quand elle n'est pas visible, le semi-conducteur est donc en état d'accumulation. Le potentiel limite d'apparition de cette boucle est le potentiel de bande plate du système. L'apparition de cette boucle est plus visible sur les diagrammes de Nyquist tracés en admittance. D'autres courbes comme l'évolution de C_{sc} ou 1/R_{sc} en fonction du potentiel appliqué peuvent être tracé pour déterminer plus finement le potentiel de bandes plates du système. Par ailleurs, on peut remarquer que plus le système est en déplétion plus, la boucle à haute fréquence possède un grand diamètre et donc que plus le système est résistif. Quand le système en déplétion est illuminé, cette boucle disparaît. En effet, des charges sont injectées dans le semi-conducteur et ce dernier ne se trouve plus en état de déplétion.

b) Etude de la couche d'oxyde

Chemla et al^{7,8,9,10,11} ont démontrés que la qualité et l'épaisseur de la couche d'oxyde présente sur le silicium modifiait l'allure des diagrammes de Nyquist.

^{ix} E(SCE)/E(ENH)=0,24V, E (Ag⁺/Ag dans ACN)/ (E(ENH)=0,46V, E (Fc⁺/Fc dans ACN)/E(ENH)=0,64V

Leurs études ont été réalisées sur du silicium moyennement dopé p ou n en présence de différents électrolytes aqueux. Ils ont suivis in-situ des réactions d'oxydation en présence d'eau oxygénée et ont caractérisées les surfaces finales obtenues en utilisant HCl (0,1M) comme électrolyte.

Les diagrammes de Nyquist obtenus in-situ sont composés d'un ou deux demi-cercles suivant le potentiel appliqué (Figure III- 12). Un demi-cercle est relié à la couche d'oxyde et l'autre à la zone de charge d'espace. Plus la couche d'oxyde sur le silicium est importante, plus le diamètre du demi-cercle relié à la couche d'oxyde sera important, ce qui signifie que la résistance du système sera plus importante et que sa capacité sera moindre (pour tendre vers $1,5 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$). Toutefois, si la couche est trop fine, la contribution de la couche de Helmholtz ne sera pas négligeable et ce modèle n'est plus applicable.

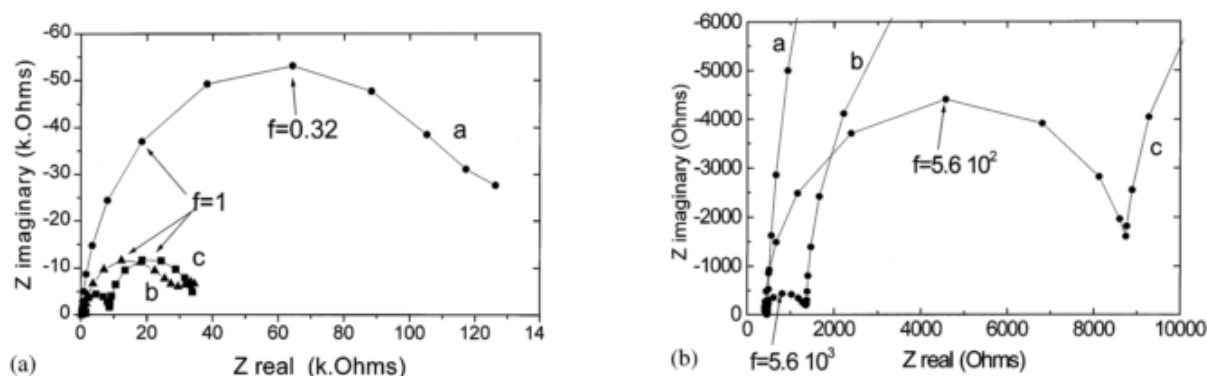


Figure III- 12: (a) Diagrammes d'impédance de Nyquist de silicium dopé p recouvert d'une couche de SiO_2 , à différents potentiels dans une solution de $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$: a-E≈OCP=-600mV, b-E=-800 mV, c-E=-900 mV vs SCE. (b) Agrandissement de la Figure III-6 dans la zone des hautes fréquences pour visualiser la contribution de la couche de déplétion du silicium (non visible à -600 mV vs SCE)

Les diagrammes de Nyquist de la surface finale peuvent être modélisé comme précédemment, par deux demi-cercles, l'un correspondant à la couche d'oxyde et l'autre à la zone de charge d'espace. Toutefois, quelque-soit le potentiel appliqué, le demi-cercle correspondant à la couche d'oxyde (faible fréquence) devient si large qu'il peut presque être assimilé à une droite verticale légèrement penchée qui est caractéristique d'un comportement capacitif. La boucle à forte fréquence associé à la zone de charge d'espace n'est visible que pour des potentiels correspondant à un état de déplétion (Figure III-13).

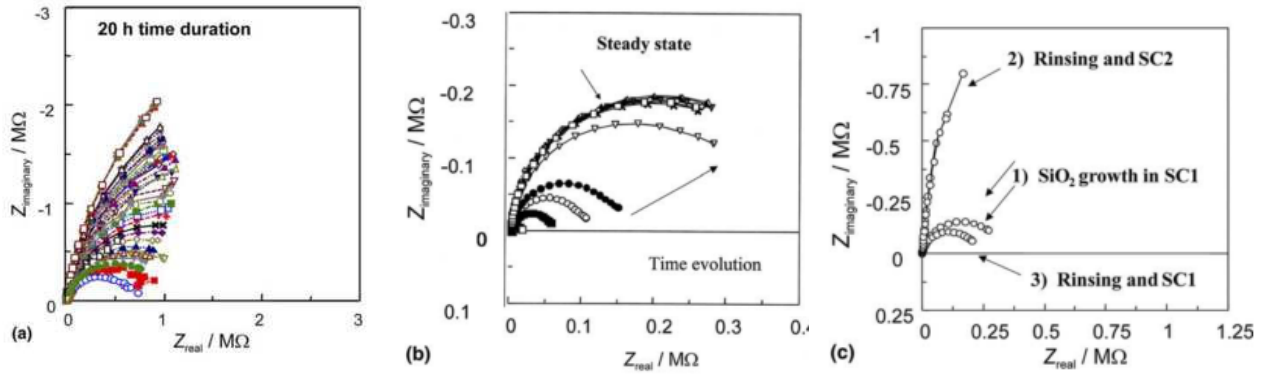
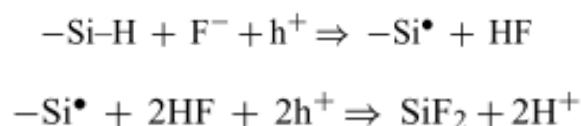


Figure III- 13: (a) Diagrammes de Nyquist successifs obtenus pour du silicium dopé p dans une solution de HCl+H₂O₂ au cours du temps. (b) Diagrammes de Nyquist successifs obtenus pour du silicium dopé p dans une solution de NH₃+H₂O₂ au cours du temps. (c) Influence du pH de la solution sur les paramètres électriques de l'interface¹².

Par ailleurs, la compacité de la couche d'oxyde est aussi visible sur les diagrammes de Nyquist. Plus la couche d'oxyde est compacte, plus le demi-cercle correspondant à la couche d'oxyde sera large jusqu'à tendre vers un comportement caractéristique des supercondensateurs, comme décrit précédemment. En effet, une couche plus compacte constitue une meilleure barrière contre le transport électrique et de matière : les charges y seront donc mieux stockées. Par ailleurs, la résistance de polarisation (diamètre du demi-cercle correspondant à la couche d'oxyde) est aussi très sensible au pH de l'électrolyte. Dans des solutions acides, le demi-cercle s'élargit jusqu'à tendre vers un comportement caractéristique des supercondensateurs. Toutefois, cet élargissement indique aussi une résistance plus importante dans le système.

c) Caractérisation de la gravure du silicium¹¹

Lors de l'étude de la détermination du potentiel de bandes plates par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimie en milieu HF, Chemla et al ont aussi mis en évidence une différence de comportement en accumulation entre le silicium dopé p et celui dopé n. La zone de déplétion a une capacité de 5-10 nF.cm⁻². Dans le cas du silicium dopé n, l'accumulation a lieu pour des potentiels inférieurs à celui de la bande plate. Plus le potentiel appliqué est négatif, plus le silicium est en état d'accumulation. Ceci est visible sur les diagrammes de Nyquist : le diamètre du demi-cercle (associé à la zone de charge d'espace) diminue avec les valeurs de potentiels. Dans le cas du silicium dopé p, la situation d'accumulation ne peut pas être atteinte car du fait de la forte concentration en porteurs h⁺, le silicium est plus réactif vis-à-vis des espèces F⁻, ce qui crée un fort courant anodique qui résulte dans une gravure rapide de l'électrode et une augmentation de sa rugosité. Le diagramme de Nyquist est très sensible à ce changement et présente une boucle d'inductance (Figure III- 14). La boucle d'inductance est attribuée à la croissance de la région réactive, une conséquence de la gravure du silicium et la rugosité de surface induite. Il est généralement admis que pour cette gravure à forte densité de courant en présence de H, la première oxydation chimique passe par un état intermédiaire SiF₂ qui se dissout rapidement en SiF₆²⁻ suivant les réactions¹³ :



La boucle d'inductance a aussi été associée à l'apparition de pores à la surface du silicium.

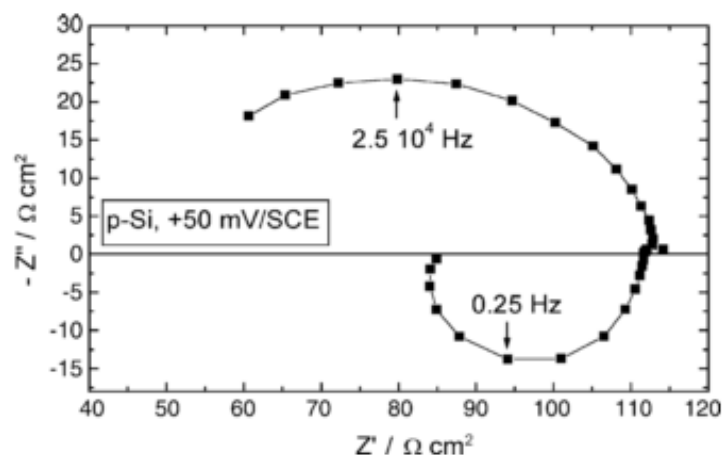


Figure III- 14: Diagramme d'impédance pour du silicium dopé p, dans une solution de HF, 5% à +50 mV vs SCE en régime d'accumulation

D) Chronopotentiométrie

1) Principe

La chronopotentiométrie consiste à appliquer un créneau de potentiel (ou de tension dans le cas de l'étude en dispositifs) et de mesurer l'intensité résultante (Figure III- 15).

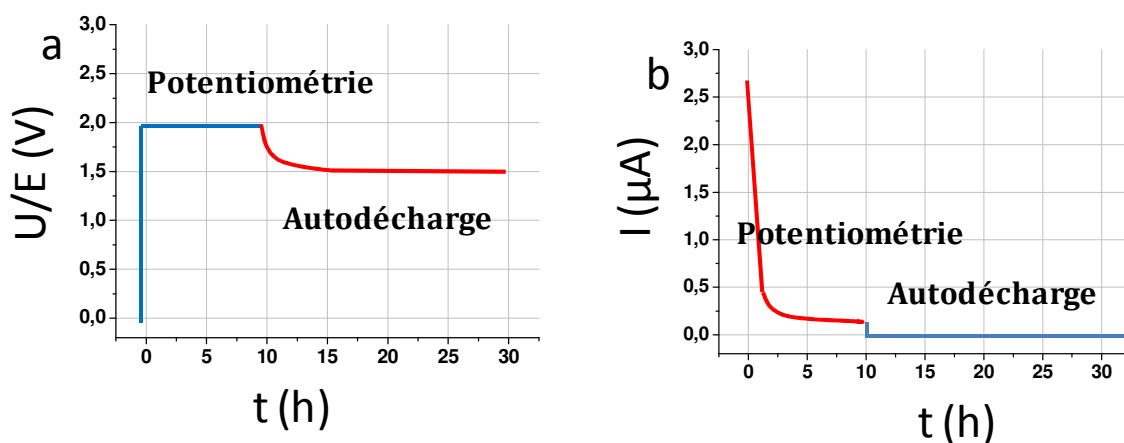


Figure III- 15: Principe de la chronopotentiométrie et de la mesure de l'autodécharge. Les courbes en bleu sont celles imposées par l'utilisateur et les courbes en rouge sont les réponses correspondantes dans le cas d'un supercondensateur purement capacitif. (a) Evolution du potentiel ou de la tension en fonction du temps et (b) Evolution du courant en fonction du temps.

2) Utilisation dans le cas des supercondensateurs

Lors de l'étude des supercondensateurs, la chronopotentiométrie est souvent suivie d'une mesure d'autodécharge. Celle-ci consiste à mesurer l'évolution du potentiel en circuit ouvert ($i=0$ A) au cours du temps.

Lors de l'étude en dispositif, la chronopotentiométrie peut être utilisée pour:

- déterminer le courant de fuite pour une tension donnée.
- déterminer la tension maximale applicable à ses bornes lors du cyclage galvanostatique.
- réaliser une étude de vieillissement accéléré.
- déterminer l'autodécharge du dispositif (quand elle est suivie d'une mesure de potentiel en circuit ouvert)

a) Détermination du courant de fuite en fonction de la tension de polarisation

Lors d'une polarisation à un potentiel ou une tension donnée, le courant diminue jusqu'à un plateau. L'intensité mesurée au niveau de ce plateau correspond au courant de fuite. Il est dû aux réactions parasites ayant lieu dans le système, telles que la décomposition du solvant ou la présence d'espèces électro-actives non désirées en surface du matériau d'électrode.

b) Détermination de la tension maximale

La tension maximale est déterminée en traçant l'évolution du courant de fuite en fonction de la tension de polarisation. La tension maximale est celle pour laquelle le courant de fuite commence à augmenter fortement. Dans notre cas, la tension maximale a été déterminée pour un courant de fuite supérieur à 1 μ A. Les résultats sont présentés chapitre IV.

c) Etude en vieillissement accéléré¹⁴

L'étude de la stabilité en cyclage galvanostatique peut durer très longtemps suivant la densité de courant utilisée. En général, les systèmes se dégradent principalement quand ils sont polarisés à la tension maximale. Des procédures d'étude en vieillissement accéléré (appelé aussi "floating") ont été développées par différents groupes. Elles consistent à alterner cyclage galvanostatique et chronopotentiométrie. Un créneau de tension est appliqué pendant plusieurs heures pour mimer un fonctionnement du supercondensateur à celle-ci puis l'évolution de la capacité au cours du temps est réalisée grâce au cyclage galvanostatique. (Figure III- 16)

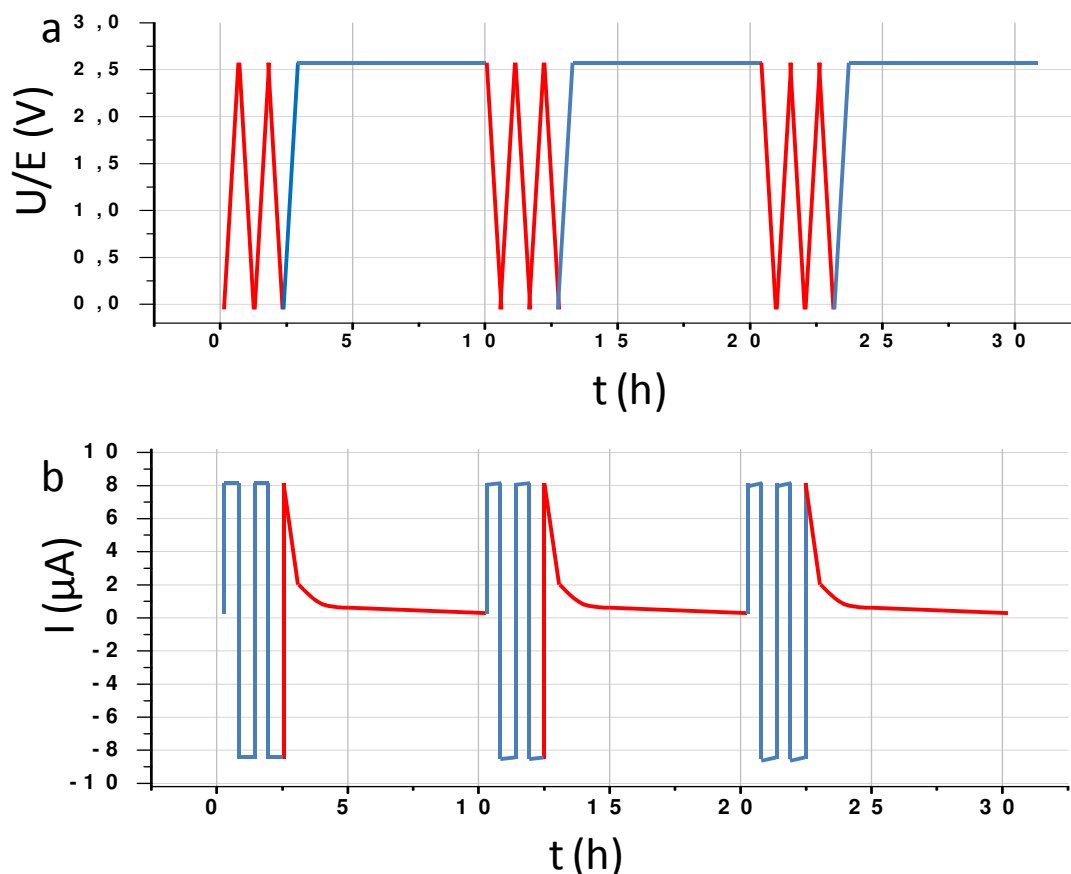


Figure III- 16: Principe de l'étude du vieillissement accéléré. Les courbes en bleue sont celles imposées par l'utilisateur et les courbes en rouge sont les réponses correspondantes dans le cas d'un supercondensateur purement capacitif. (a) Evolution du potentiel ou de la tension en fonction du temps et (b) Evolution du courant en fonction du temps.

d) Détermination de l'autodécharge

L'autodécharge consiste à mesurer l'évolution de la tension en circuit ouvert en fonction du temps suite à la polarisation du système à une tension donnée (Figure III- 15). Elle doit être la plus faible possible. Les tests sont validés quand la chute de tension par rapport à la tension initiale est inférieure à 50% après 2 semaines.

III) Calcul de la capacité

La capacité d'une électrode ou d'un micro-supercondensateur peut être calculée à partir des données de voltampérométrie cyclique, de cyclage galvanostatique et de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les différentes formules utilisées sont détaillées dans les paragraphes suivants.

A) A partir des courbes de voltampérométrie cyclique

Les formules présentées ci-dessous ne sont valables que dans le cas d'un supercondensateur capacitif.

Idéalement, un supercondensateur peut être modélisé par un circuit RC série^{15,16}. L'intensité du courant i est liée à la capacité C (F) et à la vitesse de balayage v (V .s⁻¹) par la relation :

$$i = C \times v \quad (\text{Formule III- 15})$$

Pour avoir une valeur moyenne sur toute la fenêtre électrochimique, on intégrera l'aire dans la courbe de voltampérométrie cyclique et la capacité sera exprimée et la capacité sera calculée avec la formule:

$$C = \frac{\int di}{2 \times v} \quad (\text{Formule III- 16})$$

avec C la capacité,

$\int di$ l'aire totale à l'intérieur de la courbe de voltampérométrie cyclique
 v la vitesse de balayage utilisée.

Pour avoir une valeur de la capacité indépendante de la vitesse de balayage, on trace la moyenne de la différence de courant à l'intérieur de la courbe de voltampérométrie cyclique Δi en fonction de la vitesse de balayage. Dans le cas d'un supercondensateur, la réponse est une droite de pente égale au double de la capacité ($2C$). Ces deux méthodes ont été utilisées pour déterminer la capacité des électrodes étudiée.

B) A partir des courbes de cyclages galvanostatiques

Quelque soit la réponse de l'électrode étudiée, sa capacité peut être calculée à partir de la formule:

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{\int i dt}{U} = \frac{i dt}{U} \quad (\text{Formule III- 17})$$

avec C la capacité du supercondensateur,

U la tension appliquée aux bornes du supercondensateur,

i l'intensité imposée lors du cyclage (valeur constante),

dt le temps de charge ou de décharge.

Dans le cas d'un supercondensateur purement capacitif, la réponse en tension est linéaire, $\frac{dt}{U}$ représente donc la pente de la courbe de la réponse en tension en fonction du temps. La capacité peut donc être calculée avec la formule :

$$C = \frac{i}{\text{pente (charge ou décharge)}} \quad (\text{Formule III- 18})$$

Avec i l'intensité imposée lors du cyclage (valeur constante)

C) A partir des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

Quand le diagramme de Nyquist présente une droite quasi-verticale à basse fréquence, le système étudié est capacitif.

La capacité mesurée à basse fréquence s'exprime suivant la formule :

$$C = \frac{-1}{\omega \times Z''} \quad (\text{Formule III- 19})$$

Avec :

- C la capacité du supercondensateur (F)
- ω la pulsation (Hz)
- Z'' la partie imaginaire de l'impédance (Ω)

Ainsi, à basse fréquence, la courbe $-Z'' = f(\frac{1}{\omega})$ est une droite dont la pente est égale à l'inverse de la capacité ($\frac{1}{C}$).

D) Dans le cas de nos études

Lors de l'étude des micro-supercondensateurs (montage à deux électrodes), la capacité n'est calculée qu'à partir des mesures de charge/décharge galvanostatique (chapitre V).

Lors des études dans un montage à trois électrodes (chapitre IV), elle est calculée à partir des trois méthodes présentées ci-dessus (voltampérométrie cyclique, cyclage galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique). Les valeurs obtenues étant similaires, les capacités reportées dans cette thèse correspondent à leur moyenne.

Afin d'analyser au mieux l'influence des paramètres des nanostructures sur la capacité des électrodes (dans un montage à trois électrodes), elle a été exprimée en fonction de différentes caractéristiques de celles-ci:

-la surface géométrique des électrodes en contact avec l'électrolyte (0,2 cm² dans le cas d'un montage à trois électrodes, 1 cm² dans le cas des montages à deux électrodes-dispositifs). Dans ce cas, la capacité surfacique sera notée Cs.

-la surface développée à l'électrode (Sdev), c.a.d. surface prenant en compte de la nanostructuration. Elle ne peut être estimée précisément que dans le cas des nanofils obtenus à partir de colloïdes d'or à partir des images MEB des échantillons avec la formule:

$$S_{dev} = \Pi \times D \times L \times d \quad (\text{Formule III- 20})$$

Avec Sdev la surface développée aux électrodes,

D le diamètre des nanofils,

L la longueur des nanofils,

d la densité des nanofils.

Dans ce cas, la capacité sera notée C_{sd} . Elle permet de comparer la capacité des échantillons de silicium massifs et ceux nanostructurés.

-la surface géométrique et la longueur des nanofils. Dans ce cas, la capacité sera notée C_u . Elle est équivalente à la capacité volumique dans le cas des électrodes en carbone.

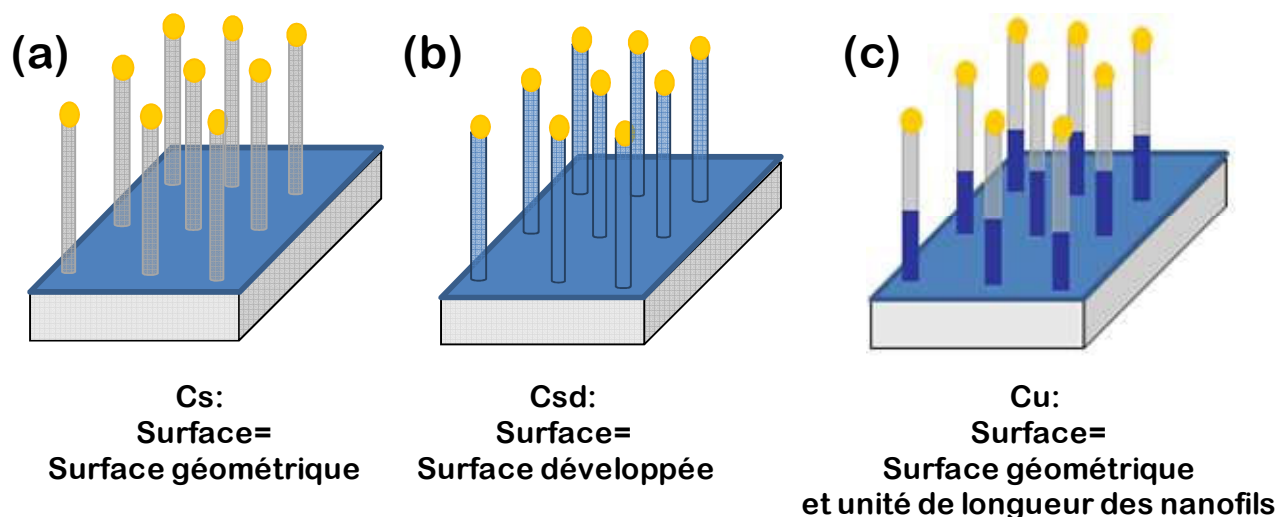


Figure III- 17: Schéma présentant les différentes surfaces utilisées (en bleu) pour exprimer la capacité des électrodes. (a) C_s : capacité en fonction de la surface géométrique. (b) C_{sd} : capacité en fonction de la surface développée. (c) C_u : capacité en fonction de la surface géométrique et unité de longueur des nanofils (1 μ m).

IV) Etudes des micro-supercondensateurs

A) Méthodologie

La méthodologie employée est la même pour toutes les études de stabilité en cyclage des micro-supercondensateurs. La tension maximale utilisable pour chaque électrolyte est déterminée préalablement par une étude de chronopotentiométrie (paragraphe II-D). Le cyclage galvanostatique est réalisé à différentes densités de courant.

Un contrôle du comportement des micro-supercondensateurs est réalisé avant et après ces cyclages. Il est composé de trois voltampérométries cycliques à différentes vitesses de scan (50 mV.s⁻¹, 100 mV.s⁻¹ et 200 mV.s⁻¹), une mesure de spectrométrie d'impédance électrochimique à 0 V et de 10 cycles galvanostatiques à $\pm 5 \mu$ A.cm⁻² à une tension inférieure à celle maximale (pour être sûr de ne pas dégrader le système). De plus, pendant les études de longue durée, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sont réalisées à intervalle régulier au cours du cyclage afin d'essayer de comprendre l'origine d'éventuelles chutes de capacité.

Quelque soit l'étude réalisée, différentes caractéristiques peuvent être calculées à partir des données expérimentales:

- la capacité de charge (C_c) et de décharge (C_d),
- l'énergie de charge (E_c) et de décharge (E_d),
- la puissance maximale de décharge (P_{max}),
- la puissance réelle de décharge (P_r),
- l'efficacité des cycles (e),
- le pourcentage de perte lors du cyclage (pertes),
- l'ESR (R)-déterminée à partir des diagrammes de Nyquist.

Les formules utilisées pour le calcul de ces valeurs sont détaillées dans le paragraphe suivant

B) Calcul des performances des micro-supercondensateurs

Le cyclage galvanostatique permet de connaître cinq caractéristiques du supercondensateur étudié : la capacité (C), la densité d'énergie (E), la densité de puissance (P), la résistance équivalente en série (ESR) et la stabilité au cyclage du supercondensateur. Dans nos études, la capacité, la densité d'énergie et la densité de puissance seront exprimées en fonction de la surface géométrique des électrodes (S).

RQ: Lors du cyclage galvanostatique ou d'une voltampérométrie cyclique, chaque électrode travaille dans une fenêtre de potentiels différente : l'électrode positive évolue entre son potentiel de repos et un potentiel maximal positif tandis que l'électrode négative évolue entre son potentiel de repos et un potentiel minimal négatif. A tout instant, la tension de la cellule est égale à la différence du potentiel de l'électrode positive et de l'électrode négative (Figure III- 18).

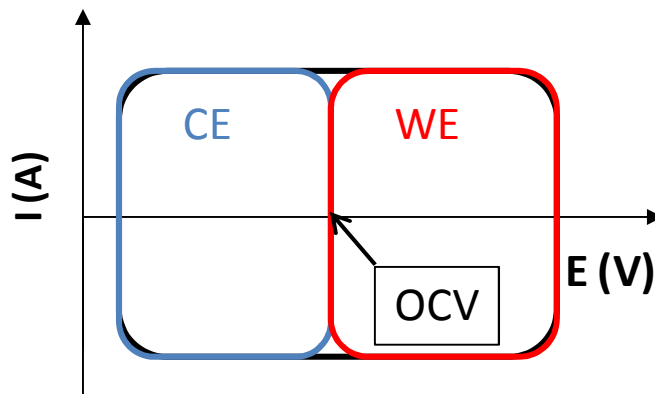


Figure III- 18: Gamme de potentiel balayée par chaque électrode lors d'une voltampérométrie cyclique dans un dispositif à deux électrodes.

1) La capacité

Elle est calculée à partir des courbes de charge/ décharge comme décrit précédemment.

En théorie, le supercondensateur complet peut être modélisé par deux condensateurs et une résistance en série. La capacité totale du supercondensateur est donc reliée à celles de ses électrodes via la formule:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \text{(Formule I- 1)}$$

Avec C la capacité totale du supercondensateur

C1 et C2 la capacité de chaque électrode

Dans le cas d'un supercondensateur avec deux électrodes identiques (symétriques), $C_1=C_2=C_e$ et donc la capacité du supercondensateur est reliée à celle des électrodes le composant via la formule:

$$C = \frac{2}{C_e} \quad \text{(Formule III- 21)}$$

Avec C la capacité totale du supercondensateur

C_e la capacité d'une électrode

L'efficacité des cycles (e) quantifie les pertes ayant lieu entre la charge et la décharge du supercondensateur. Elle est calculée avec la Formule III-22:

$$e = \frac{C_d}{C_c} \times 100 \quad \text{(Formule III- 22)}$$

Avec e l'efficacité (%)

C_c la capacité de charge

C_d la capacité de décharge

2) La résistance équivalente en série (ESR)

La mesure de la résistance série (ESR) s'effectue au moment de l'inversion du courant. La chute de potentiel (ΔU) observée lors de l'inversion du courant est uniquement due à celle-ci (Figure III- 8-b-encart). Elle se calcule via la formule:

$$ESR = \frac{\Delta i}{\Delta U} \quad \text{(Formule III- 23)}$$

Avec Δi l'intensité imposée (en valeur absolue) lors de la décharge,

ΔU la chute de tension au moment de l'inversion du courant.

L'ESR peut aussi être déterminée à partir des diagrammes de Nyquist (Voir paragraphe...)

3) La densité d'énergie

La densité d'énergie surfacique ($J.cm^{-2}$) est calculée avec la formule:

$$E = \frac{C \times U_{max}^2}{2 \times S} \quad \text{(Formule III- 24)}$$

Avec -E la densité d'énergie surfacique ($J.cm^{-2}$)

- U_{max} la tension maximale aux bornes du supercondensateur (V)

- C la capacité du supercondensateur (F)

- S la surface géométrique d'une électrode (cm^2)

4) La densité de puissance surfacique

Il existe deux types de densité de puissance surfacique ($W.cm^{-2}$):

-la densité de puissance maximale calculée à partir de la valeur de l'ESR par la formule:

$$P_{max} = \frac{U_{max}^2}{4 \times ESR \times S} \quad \text{(Formule III- 25)}$$

Avec - P_{max} la densité de puissance surfacique maximale ($W.cm^{-2}$)

- U_{max} est la tension maximale aux bornes du supercondensateur (V)

- ESR est la résistance équivalente série (Ω)

- S la surface géométrique d'une électrode (cm^2)

Et

- la densité de puissance réelle ($W.cm^{-2}$) est calculée à partir de la valeur de l'énergie par la formule:

$$Pr = \frac{E_{décharge}}{t_{décharge}} \quad \text{(Formule III- 26)}$$

Avec - $E_{décharge}$, l'énergie de décharge du supercondensateur

- $t_{décharge}$, le temps de décharge du supercondensateur

- S la surface géométrique d'une électrode (cm^2)

5) La stabilité au cyclage

La stabilité au cyclage est déterminée en étudiant l'évolution de la capacité et de la résistance en fonction du nombre de cycles de charge/décharge galvanostatique.

La stabilité de la capacité au cours du cyclage est quantifiée en calculant le pourcentage de perte via la Formule III-27:

$$\%pertes = \left(1 - \frac{C_{finale}}{C_{initiale}}\right) \times 100 \quad \text{(Formule III- 27)}$$

Avec C_{finale} la capacité de décharge du dernier cycle du cyclage

$C_{initiale}$ la capacité de décharge du premier cycle du cyclage

Généralement, une augmentation de la résistance et une diminution de la capacité de la cellule est observée. L'augmentation de la résistance est due à la dégradation des matériaux constituant le supercondensateur, en particulier, la corrosion des collecteurs de courant, des réactions faradiques de surface dues à la présence de groupes fonctionnels à la surface des matières actives ou la décomposition de l'électrolyte. L'augmentation de la résistance et la diminution de la capacité doivent être les plus faibles possibles. Un micro-supercondensateur est en fin de vie quand la capacité a chuté de 20% et que la résistance a doublé. La durée de vie d'un supercondensateur doit être supérieure à 1 000 000 cycles.

Conclusion du chapitre

Ces méthodes expérimentales seront utilisées pour caractériser les électrolytes choisis (NEt_4BF_4 (1M), PC ; EMI-TFSI (1M), PC ; EMI-TFSI), les électrodes en silicium nanostructuré (Croissance présentée au chapitre II) et les micro-supercondensateurs composés de ces électrodes.

Le chapitre suivant (IV) est consacré aux résultats expérimentaux de la caractérisation électrochimique des électrodes en silicium nanostructuré dans les électrolytes choisis.

Références du chapitre III

- ¹ M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes, E.Lust , *Journal of Power Sources* , 133 (2004) 320.
- ² K. Xu, M.S. Ding, T.R. Jow, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (2001) A267.
- ³ P.A.Z Suarez, V.M. Selbach, J.E.L. Dullius, S.Einloft, C.M.S Piatnicki, D.S. Azambuja, R.F. De Souza, J. Dupont, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 2533.
- ⁴ Y. Xia, T. Fujieda, K. Tatsumi, P.P. Prosini, T. Sakai, *Journal of Power Sources*, 92 (2001) 234.
- ⁵ P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003) A292.
- ⁶ M. Chemla, V.Bertagna, R. Erre, F. Rouelle, S. Petitdidier, D. Levy, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6 (2003) G7.
- ⁷ M. Chemla, S. Durand-Vidal, S. Zanna, S. Petitdidier, D. Levy, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3545.
- ⁸ M. Chemla, J. F. Dufrêche, I. Darolles, F. Rouelle, D. Devilliers, S. Petitdidier, D. Lévy, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 665.
- ⁹ M. Chemla, V. Bertagna, R. Erre, F. Rouelle, S. Petitdidier, D.Levy, *Applied Surface Science*, 227 (2004) 193.
- ¹⁰ V. Bertagna, R. Erre, F. Rouelle, D. Lévy, S. Petitdidier, M. Chemla, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 5 (2001) 306.
- ¹¹ V. Bertagna, R. Erre, F. Rouelle, M. Chemla, S. Petitdidier, D. Levy, *Electrochimica Acta*, 47 (2001) 129.
- ¹² V. Bertagna, S. Petitdidier, N. Rochat, D. Rouchon, P. Besson, R. Erre, M. Chemla, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 584 (2005) 54.
- ¹³ D. Vanmaekelbergh, P.C. Searson, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 697.
- ¹⁴ D. Weingarth, A. Foelske-Schmitz, R. Kötz, *Journal of Power Sources*, 225 (2013) 84.
- ¹⁵ P.L.Taberna, P.Simon, J.F. Fauvarque, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003) A292.
- ¹⁶ R. De Levie, *Electrochimica Acta* , 8 (1963) 751.

Chapitre IV

Caractérisation électrochimiques des électrodes en silicium nanostructurées

I) Etudes préliminaires sur silicium massif

A) Influence de la préparation de surface du silicium

- 1) Non stabilité du silicium désoxydé en présence d'électrolyte
- 2) Stabilité du silicium oxydé en présence d'électrolyte

B) Influence du taux de dopage du silicium

C) Limitation de la fenêtre électrochimique

- 1) Dans l'électrolyte EMI-TFSI
- 2) Dans l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC
- 3) Dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC

II) Caractérisation électrochimique des électrodes à base de nanofils

A) Comportement capacitif des électrodes fortement dopées

B) Influence de la présence du catalyseur d'or

- 1) Etude sur du silicium massif
- 2) Etude de nanofils sans catalyseur d'or au sommet

C) Influence du dopage des nanofils

- 1) Etude du dopage de type n
- 2) Etude du dopage de type p
- 3) Comparaison des deux types de dopage

D) Influence de la morphologie des nanofils

- 1) Densité
- 2) Longueur
- 3) Diamètre

E) Influence de l'électrolyte

III) Caractérisation électrochimique des électrodes avec des nano-arbres de silicium

A) Nano-arbres de silicium obtenus via deux croissances CVD

- 1) Comparaison des différentes électrodes obtenues
- 2) Etudes des électrodes optimisées

B) Nano-arbres de silicium obtenus via une croissance CVD

- 1) Comparaison des différentes électrodes élaborées
- 2) Caractéristiques de l'électrode optimisée avec des nano-arbres courts

I) Etudes préliminaires sur silicium massif

Des études préliminaires ont été réalisées sur du silicium massif afin d'apprendre à mieux connaître le comportement du silicium lors de la caractérisation électrochimique dans les différents électrolytes choisis. Ces études nous ont notamment permis de choisir le dopage des substrats convenant le mieux pour les croissances des nanostructures dans la suite des études et de mettre en évidence l'influence de la préparation de surface sur les caractérisations électrochimiques.

A) Influence de la préparation de surface du silicium

Cette étude a été réalisée sur du silicium massif fortement dopé p et n ($N_d = 5.10^{18}$ atomes. cm^{-3} (dopage n) et $N_a = 8.10^{18}$ atomes. cm^{-3} (dopage p)) dans deux électrolytes (NEt_4BF_4 (1M), PC et EMI-TFSI).

1) Non stabilité du silicium désoxydé en présence d'électrolyte

a) Constatations expérimentales

Les substrats de silicium ont été désoxydés au HF à 10% (dans l'eau) juste avant de réaliser les mesures électrochimiques. Leur surface est donc passivée par des liaisons Si-H¹. La stabilité des électrodes en silicium dans les différents électrolytes est suivie au cours du temps grâce à des mesures de voltampérométries cycliques (vitesse de balayage = 20 $mV.s^{-1}$) et de spectroscopie d'impédance électrochimique à l'OCV. Dans les deux électrolytes, les courbes de voltampérométries cycliques au début des expériences ne présentent pas un comportement capacitif, mais un comportement très résistif, repéré par leur allures penchées. Au cours du temps, elles s'aplatissent et deviennent quasi-horizontales après 3 heures d'analyses en voltampérométrie cyclique: les électrodes sont devenues capacitives. La surface de l'électrode est donc modifiée au cours du temps (Figure IV- 1 et Figure IV- 2)

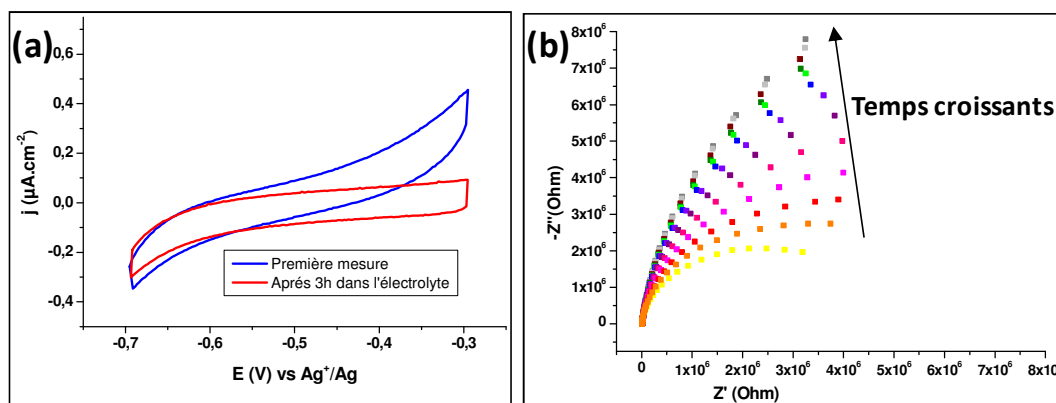


Figure IV- 1: Evolution des caractéristiques électrochimiques du silicium massif fortement dopé n désoxydé dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC au cours du temps. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à 20 $mV.s^{-1}$. (b) Diagrammes de Nyquist à -0,7V vs Ag^+/Ag . Les courbes sont acquises toutes les 15 minutes. Courbe jaune à $t = 15$ min ; courbe grise à $t = 3h 15$ min.

De même, les diagrammes de Nyquist des électrodes sont des demi-cercles dont la courbure diminue au cours du temps jusqu'à devenir quasiment rectiligne. La présence du demi-cercle indique la présence de réactions faradiques à la surface de l'électrode. Le diamètre du diagramme de Nyquist augmente au cours du temps donc la quantité de réactions faradiques à la surface de l'électrode diminue. Après 3h d'analyses, la courbe à basse fréquence devient linéaire : la surface de l'électrode est devenue stable et capacitive. La courbe n'est pas verticale mais inclinée donc le comportement capacitif n'est pas idéal. Cet écart à l'idéalité peut être du à l'état de surface des électrodes (rugosité, différence d'épaisseur,...) et à la distribution des vitesses de réactions. Le diamètre du demi-cercle initial est supérieur dans le cas du liquide ionique (EMI-TFSI) : moins de réactions se produisent à la surface de l'électrode dans le liquide ionique.

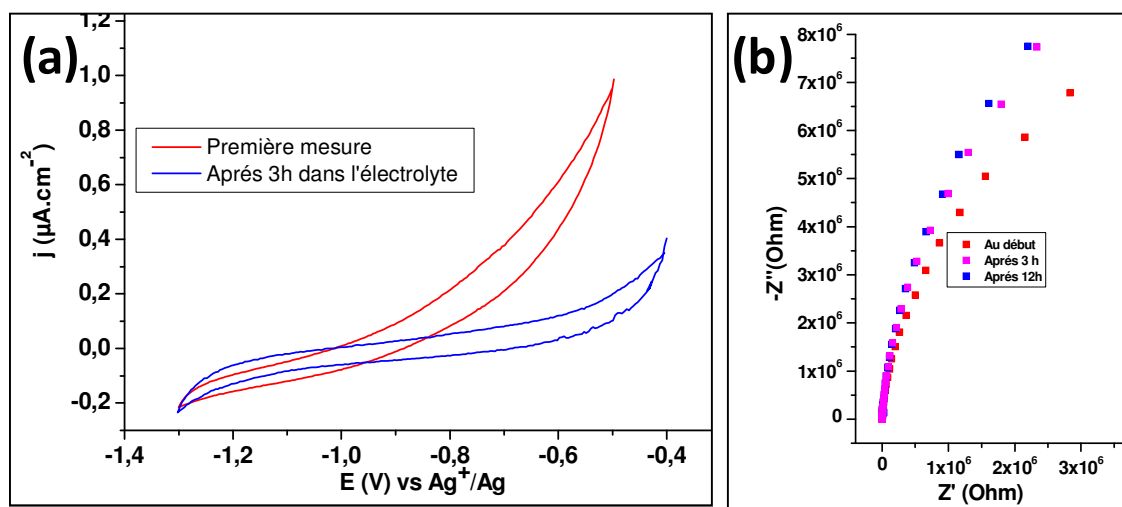


Figure IV- 2: Evolution des caractéristiques électrochimiques du silicium massif fortement dopé n désoxydé dans l'électrolyte EMI-TFSI au cours du temps. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à 20 $mV \cdot s^{-1}$. (b) Diagrammes de Nyquist à -1V vs Ag^+/Ag .

Les courbes de voltampérométrie cyclique et les diagrammes de Nyquist obtenus pour les électrodes en silicium massif fortement dopé p dans les deux électrolytes changent de manière similaire à celles présentée ci-dessus.

b) Détermination de l'origine de la modification de surface

Une évolution diagramme de Nyquist semblable a déjà été observée par Chemla et al lors de l'oxydation du silicium par des mélanges contenant de l'eau oxygénée^{2,3,4,5,6} (Voir Chapitre III). Les électrodes doivent donc s'oxyder en présence de l'électrolyte. Cette hypothèse a été vérifiée par XPS (Figure IV- 3 et Figure IV- 4).

Trois échantillons de silicium massif fortement dopés n ont été analysés :

- Un échantillon désoxydé avec du HF juste avant les mesures
- Un échantillon désoxydé trempé dans l'électrolyte (NEt_4BF_4 (1M), PC) pendant 3h

-Un échantillon désoxydé analysé par voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte (NEt_4BF_4 (1M), PC) pendant 3h.

Les spectres des échantillons ayant été en contact avec l'électrolyte sont similaires. Seul celui de l'échantillon après les analyses électrochimiques est reporté ci-dessous (Figure IV- 3).

Tous les spectres (Figure IV- 3 et Figure IV- 4) présentent les pics caractéristiques du carbone-1s (Energie de liaison (El) ≈ 260 eV), de l'oxygène-1s (El ≈ 560 eV) et du silicium (El ≈ 99 -105 eV).

La différence majeure entre les spectres des échantillons ayant été en contact avec l'électrolyte et celui de l'échantillon désoxydé se situe au niveau des pics du silicium (El ≈ 99 -105 eV). Le spectre de l'échantillon désoxydé (Figure IV- 4) ne présente qu'un seul pic (El ≈ 99 eV), caractéristique du silicium désoxydé, alors que ceux des échantillons ayant été en contact avec l'électrolyte en présentent deux, celui caractéristique du silicium désoxydé (El ≈ 99 eV) et celui caractéristique du silicium oxydé (El ≈ 105 eV). Le silicium s'oxyde donc au cours du temps dans l'électrolyte. Un petit pic caractéristique du fluor-1s (El ≈ 684 eV) apparaît aussi. La quantité d'oxyde formée et la quantité de fluor présent sur le silicium sont plus importantes quand des mesures électrochimiques sont effectuées (Tableau IV-1).

Tableau IV- 1: Détermination de la proportion de silicium oxydé, de carbone et de fluor par rapport à la quantité de silicium totale sur les échantillons de silicium massif fortement dopé n désoxydé avant et après contact avec l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

Tests après désoxydation	Si (ox)/Si (tot)	C/Si (tot)	F/Si (tot)
Rien-Témoin	0,054	0,49	-
Trempage dans l'électrolyte	0,17	-	0,035
Voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte	0,77	0,65	0,31

Cette oxydation doit être due à la présence de traces d'eau dans l'électrolyte¹. Cette hypothèse a déjà été avancée par Chazalviel et al⁷ lors de l'étude d'électrodes de silicium en présence d'un électrolyte organique (Solution de tétrabutylammonium hexafluorophosphate dans l'acétonitrile à une concentrapporntn de 1M)-(Voir Chapitre III). Cela permet aussi d'expliquer la différence de vitesse d'oxydation du silicium dans les deux électrolytes. En effet, le liquide ionique contient moins de traces d'eau que l'électrolyte organique (respectivement $\leq 0,05$ ppm et ≤ 20 ppm), le silicium s'oxydera donc plus lentement dans le liquide ionique que dans l'électrolyte organique.

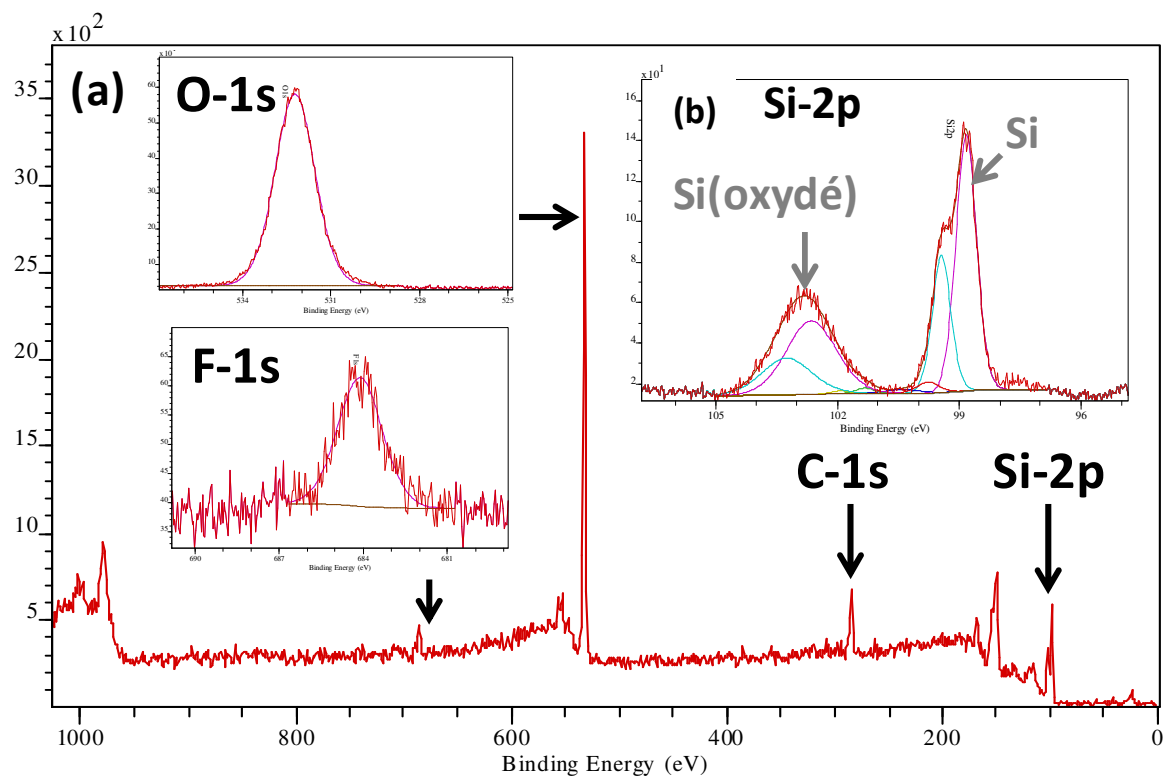


Figure IV- 3: Spectre d'analyses XPS du silicium massif fortement dopé n désoxydé après les analyses électrochimiques dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

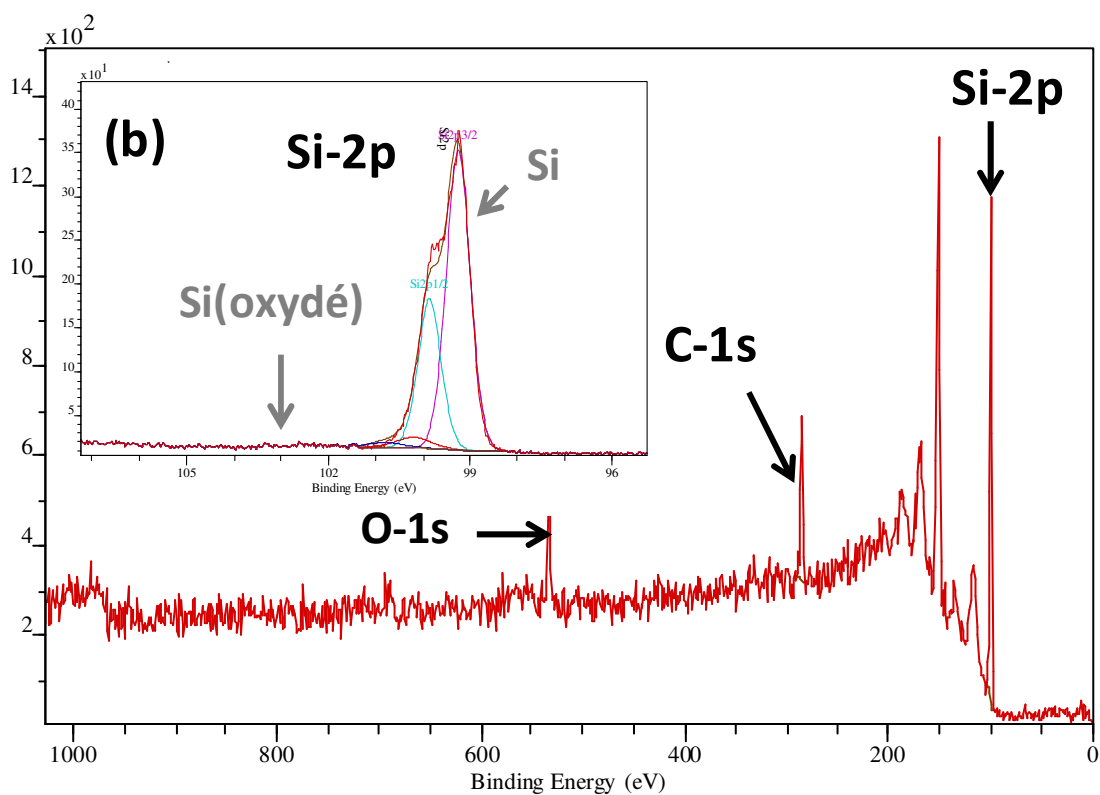


Figure IV- 4: Spectre d'analyses XPS du silicium massif fortement dopé n désoxydé (avant les analyses électrochimiques dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC).

2) Stabilité du silicium oxydé en présence d'électrolyte

Des électrodes en silicium massif fortement dopé possédant une fine couche d'oxyde natif ont ensuite été analysées (Figure IV- 5 et Figure IV- 6). Dans les deux électrolytes, les courbes de voltampérométrie cyclique sont rectangulaires et les diagrammes de Nyquist sont verticaux dès leur première utilisation dans l'électrolyte. Ils sont similaires à ceux obtenus pour les échantillons de silicium désoxydés ayant passé plusieurs heures dans l'électrolyte. L'ajout de la couche d'oxyde permet donc d'obtenir des électrodes ayant un comportement capacitif quasi-idéal.

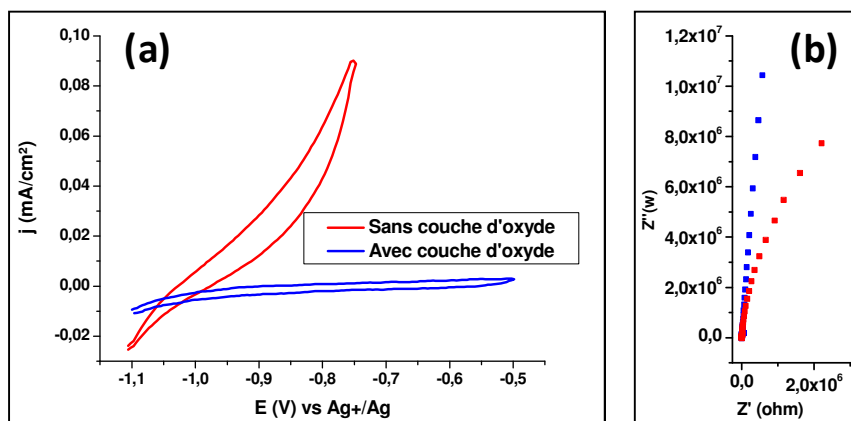


Figure IV- 5: Comparaison des caractéristiques électrochimiques du silicium massif fortement dopé n désoxydé et oxydé avec NEt₄BF₄ (1M), PC comme électrolyte. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à 20mV.s⁻¹. (b) Diagrammes de Nyquist à -0,7V vs Ag⁺/Ag.

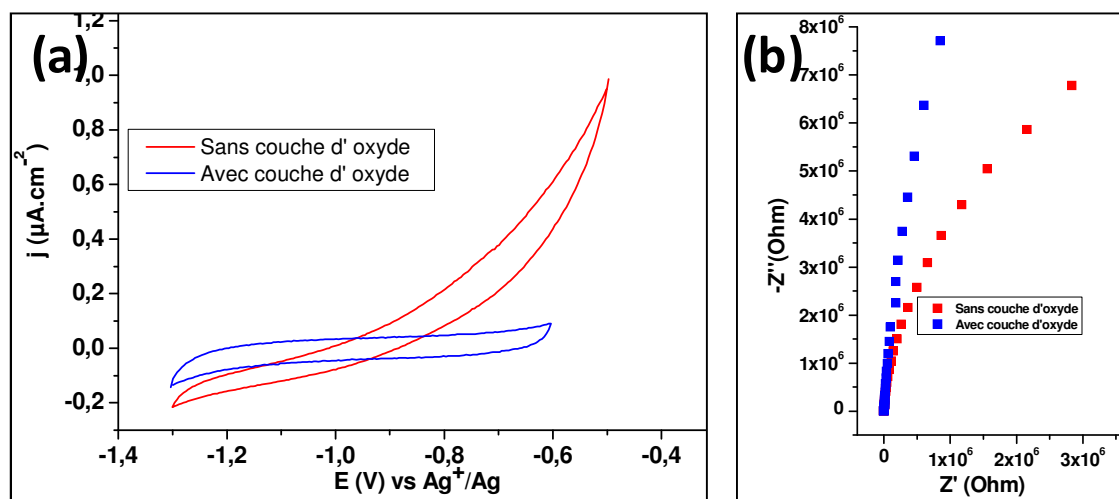


Figure IV- 6: Comparaison des caractéristiques électrochimiques du silicium massif fortement dopé n désoxydé et oxydé dans l'électrolyte EMI-TFSI. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à 20mV.s⁻¹. (b) Diagrammes de Nyquist à -1V vs Ag⁺/Ag.

Par ailleurs, les courbes de voltampérométrie cyclique et les diagrammes de Nyquist avant et après plusieurs heures d'analyses (Figure IV- 7 et Figure IV- 8) sont similaires. Ces électrodes sont donc stables dans les deux électrolytes et au cours du cyclage électrochimique.

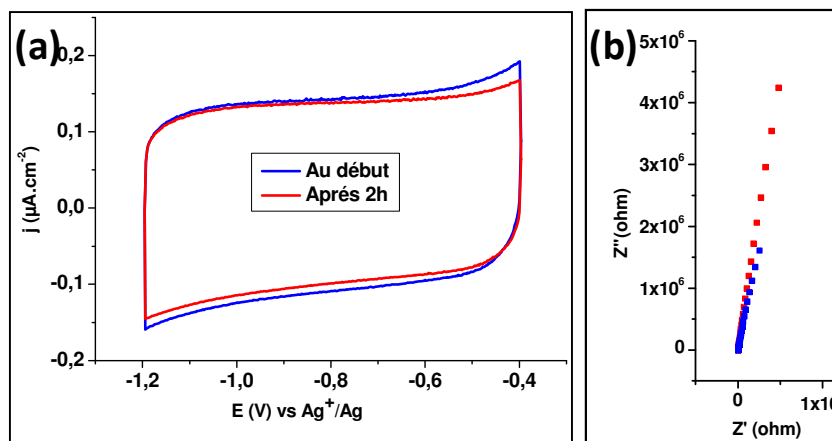


Figure IV- 7: Evolution des caractéristiques électrochimiques du silicium massif fortement dopé n oxydé nativement avec NEt_4BF_4 (1M), PC comme électrolyte au cours du temps. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Diagrammes de Nyquist à $-0,7\text{V}$ vs Ag^+/Ag .

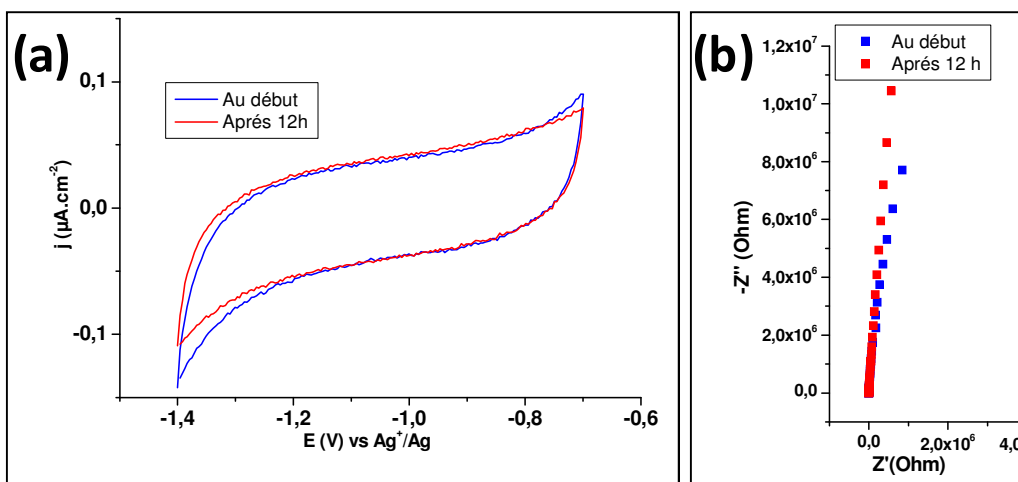


Figure IV- 8 : Evolution des caractéristiques électrochimiques du silicium massif fortement dopé n oxydé nativement avec NEt_4BF_4 (1M), PC comme électrolyte au cours du temps. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Diagrammes de Nyquist à $-0,7\text{V}$ vs Ag^+/Ag .

Toutes les études suivantes seront réalisées sur des électrodes en silicium possédant une fine couche d'oxyde natif. Comme mentionné au Chapitre III, la couche d'oxyde natif est obtenue en laissant le silicium s'oxyder à l'air pendant une semaine après désoxydation dans une solution de HF à 10% dans l'eau.

B) Influence du taux de dopage du silicium

Des substrats de silicium possédant différents taux et types de dopage ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique dans les électrolytes NEt_4BF_4 (1M), PC et EMI-TFSI.

Quelque soit le type de dopage, les électrodes fortement dopées présentent un comportement moins résistif qui se rapproche du comportement capacitif attendu pour un supercondensateur à double couche électrochimique. On peut noter que la capacité des électrodes diminue également avec le taux de dopage (Tableau IV- 2).

Tableau IV- 2: Capacités obtenues suivant le type et le taux de dopage des électrodes en silicium massif oxydées nativement dans l'électrolyte organique (NEt_4BF_4 (1M), PC) et dans le liquide ionique (EMI-TFSI).

Taux et type de dopage	N+	N++	P+	P++
Résistivité ⁱ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	<0,1	<0,005	<0,1	<0,005
Taux de dopage (cm^{-3})	5.10^{15}	5.10^{18}	$1,5.10^{16}$	8.10^{18}
C ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) dans le PC	3	5	2	5
C ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) dans EMI-TFSI		5		4

Les croissances de nanostructures seront donc réalisées sur des substrats de silicium fortement dopés afin de minimiser la résistivité de l'électrode.

C) Limitation de la fenêtre électrochimique

La fenêtre électrochimique (fenêtre de potentiel dans laquelle aucune réaction électrochimique ne se produit de façon significative) des trois électrolytes choisis a été déterminée sur une électrode en platine et sur des électrodes en silicium massif fortement dopé p et n.

1) Dans l'électrolyte EMI-TFSI

La fenêtre électrochimique de l'électrolyte EMI-TFSI est égale à 3,2 V sur le platine mais seulement à 1,7V sur le silicium (Tableau IV- 5). Sur le silicium, elle comprise entre [-1.5V ; 0.2V] vs Ag^+/Ag . La limitation est principalement due à un décalage de la limite en oxydation vers des potentiels moins élevés.

Tableau IV- 3 : Fenêtre électrochimique (ESW) de l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC déterminée sur une électrode de travail en platine et en silicium fortement dopé (cf Figure IV-9).

Electrode	Limite réduction-V vs Ag^+/Ag	Limite oxydation-V vs Ag^+/Ag	ESW-V
Pt	-1,7	1,5	3,2
N++	-1,5	0,2	1,7
P++	-1,5	0,2	1,7

ⁱ Valeurs fournies par le fournisseur

Contrairement à l'électrolyte organique (Chapitre IV-I-B-3), aucun point d'intersection entre la partie de la courbe correspondant au balayage « aller » et celle correspondant au balayage « retour » n'est observé sur les courbes de voltampérométrie cyclique quand celle-ci est réalisée jusqu'à un potentiel supérieur au potentiel limite mentionné précédemment (Figure IV- 9). De même, aucune modification de surface n'est visible sur les images MEB des électrodes après électrochimie. Des analyses XPS des échantillons doivent être réalisées pour essayer de mieux comprendre l'origine de cette limitation.

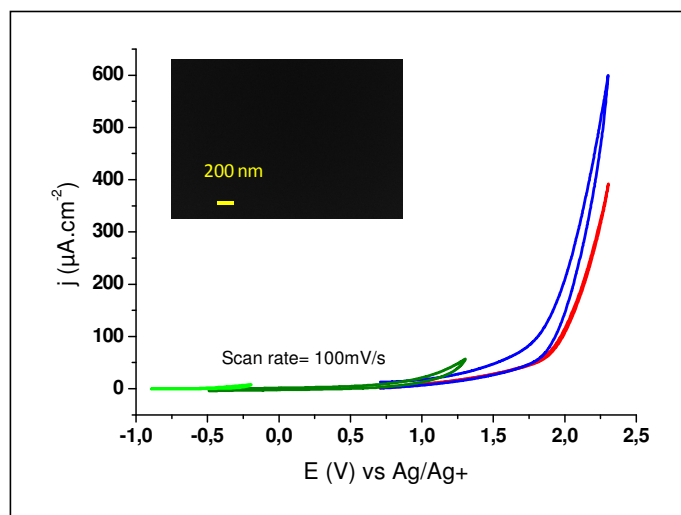


Figure IV- 9 : Courbes de voltampérométrie cyclique à 100 mV.s⁻¹ sur du silicium massif fortement dopé n dans l'électrolyte EMI-TFSI. En encart : Image MEB à 45° de l'électrode de silicium après suroxydation.

2) Dans l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC

La fenêtre électrochimique de l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC est égale à 2,7 V sur le platine mais seulement à 1,5V sur le silicium (Tableau IV- 4). Sur le silicium, elle comprise entre [-1.5V ; 0V] vs Ag⁺/Ag. Comme précédemment, la limitation est principalement due à un décalage de la limite en oxydation vers des potentiels moins élevés.

Tableau IV- 4 : Fenêtre électrochimique (ESW) de l'électrolyte NEt₄BF₄ (1M), PC déterminée sur une électrode de travail en platine et en silicium fortement dopé (cf Figure IV-10).

Electrode	Limite réduction-V vs Ag ⁺ /Ag	Limite oxydation-V vs Ag ⁺ /Ag	ESW-V
Pt	-1,7	1,0	2,7
N++	-1,5	0,0	1,5

Tout comme dans le liquide ionique, aucun point d'intersection entre la partie de la courbe correspondant au balayage « aller » et celle correspondant au balayage « retour » n'est observé sur les courbes de voltampérométrie cyclique quand celle-ci est réalisée jusqu'à un potentiel supérieur au potentiel limite mentionné précédemment (Figure IV- 10). Toutefois, les images MEB après

suroxydation indique que de la matière s'est déposé sur l'électrode après plusieurs cycles en suroxydation. Des analyses XPS des échantillons doivent être réalisées pour déterminer la nature de ce polymère.

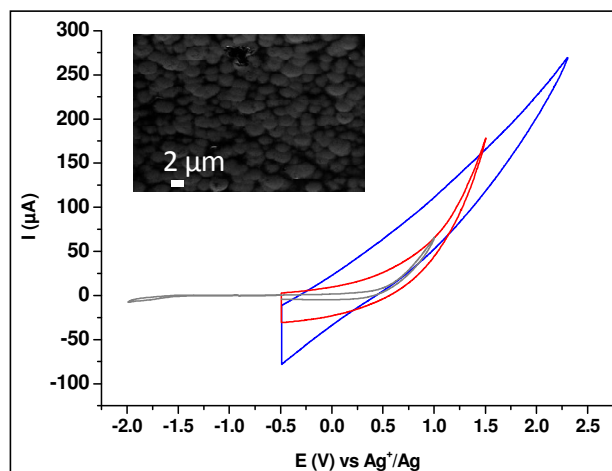


Figure IV- 10 : Courbes de voltampérométrie cyclique à 100 mV.s^{-1} sur du silicium massif fortement dopé n dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. En encart : Image MEB à 45° de l'électrode de silicium après suroxydation.

3) Dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC

La fenêtre électrochimique de l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC est égale à 2,5 V sur le platine mais seulement à 1V sur le silicium (Tableau IV- 5). Sur le silicium, elle comprise entre $[-1,3V ; -0,3V]$ vs Ag^+/Ag . La limitation est principalement due à un décalage de la limite en oxydation vers des potentiels moins élevés.

Tableau IV- 5 : Fenêtre électrochimique (ESW) de l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC déterminée sur une électrode de travail en platine et en silicium fortement dopé

Electrode	Limite réduction-V vs Ag^+/Ag	Limite oxydation-V vs Ag^+/Ag	ESW-V
Pt	-1,7	0,8	2,5
N++	-1,3	-0,3	1
P++	-1,3	-0,3	1

Quand des voltampérométries cycliques sont réalisées au-delà de la limite en oxydation sur les électrodes en silicium, les courbes obtenues présentent un point d'intersection entre la partie de la courbe correspondant au balayage « aller » et celle correspondant au balayage « retour ». Lors qu'on effectue plusieurs voltampérométrie cycliques successives en suroxydation, ce point d'intersection se déplace vers des potentiels plus positifs. Il indique que la surface de l'électrode se modifie au cours du cyclage. En effet, les images MEB de l'échantillon ayant subi une suroxydation montre que la surface du silicium a été gravée (Figure IV- 11). La gravure est même visible à l'œil nu. Cette gravure n'est pas observée quand celle-ci est réalisée jusqu'à un potentiel supérieur au

potentiel limite mentionné précédemment dans les deux autres électrolytes étudiés (paragraphe précédents).

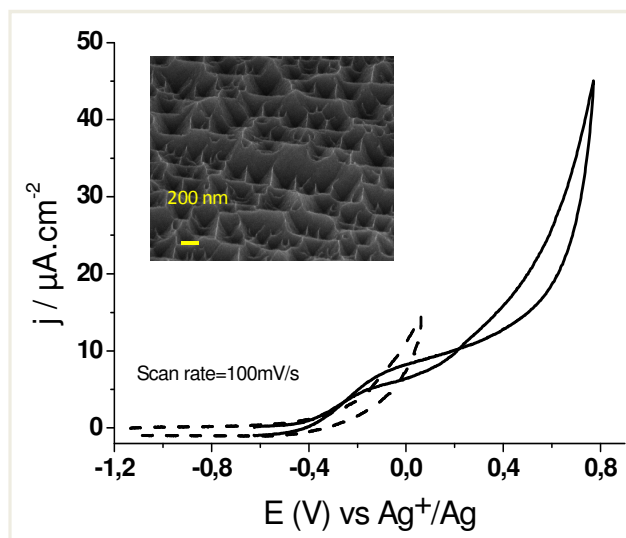


Figure IV- 11 : Courbes de voltampérométrie cyclique à 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur du silicium massif fortement dopé n dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. En encart : Image MEB à 45° de l'électrode de silicium après suroxydation.

La gravure doit être due à la formation d'ions F^- à partir des ions BF_4^- présents dans l'électrolyte quand on dépasse le potentiel limite en oxydation déterminé précédemment, c.a.d. on réalise une « suroxydation ». Ces derniers désoxydent la surface du silicium, qui se ré-oxyde par la suite avec les traces d'eau présentes dans l'électrolyte. Un processus d'oxydation/ désoxydation se met en place et grave le silicium. Ce procédé a déjà été observé lors de l'étude d'électrodes en silicium dans un électrolyte contenant des ions F^- .

Des mesures XPS ont été réalisées sur des échantillons de silicium massif fortement dopés n cyclés entre -1,3 V vs Ag^+/Ag et un potentiel limite en oxydation variable- E_{lox} (compris ou non dans la fenêtre électrochimique). Les spectres obtenus sont similaires à celui du silicium massif désoxydé ayant été en contact avec le même électrolyte (Figure IV- 3). Les proportions de silicium oxydé, de carbone et de fluor par rapport à la quantité de silicium totale sont reportées dans le Tableau IV- 6.

Tableau IV- 6 : Quantification de la proportion de silicium oxydé, de carbone et de fluor par rapport à la quantité de silicium totale sur les échantillons de silicium massif fortement dopé n désoxydé avant et après contact avec l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

Potentiel limite en oxydation			
-V vs Ag^+/Ag	Si (ox)/Si (tot)	C/Si (tot)	F/Si (tot)
Témoin	0,90	0,23	0,012
-0,3	0,86	1,35	0,099
0,4	1,23	1,13	0,078
0,8	1,16	0,73	0,041

La proportion de silicium oxydé est quasi-égale entre l'électrode cyclée dans la fenêtre électrochimique ($E_{\text{lox}} = -0,3\text{V}$ vs Ag^+/Ag). Entre ces deux échantillons, seule la proportion de carbone et de fluor par rapport au silicium augmente. Du fluor doit donc s'adsorber à la surface des électrodes pendant le cyclage.

Quand l'électrode est cyclée jusqu'à un potentiel supérieur à celui limite en oxydation mais sans obtenir de point d'intersection entre la partie de la courbe correspondant au balayage « aller » et celle correspondant au balayage « retour » sur la courbe de voltampérométrie cyclique ($0,4\text{ V}$ vs Ag^+/Ag), la proportion de silicium oxydé est supérieure alors que celle de fluor est légèrement inférieure. Lors d'un cyclage à un tel potentiel, le silicium continue de s'oxyder. L'oxyde natif étant loin d'être un oxyde parfait, la couche d'oxyde peut ne pas être homogène et contenir des trous. L'oxydation peut donc avoir lieu à la fois au niveau de ces trous et au niveau de l'oxyde déjà présent. L'épaisseur de la couche d'oxyde déjà présente peut augmenter.

Quand l'électrode est cyclée jusqu'à un potentiel supérieur à celui limite en oxydation en créant un point d'intersection entre la partie de la courbe correspondant au balayage « aller » et celle correspondant au balayage « retour » sur la courbe de voltampérométrie cyclique ($0,8\text{ V}$ vs Ag^+/Ag), la proportion de silicium oxydé et de fluor est inférieure à celle obtenue sur une électrode cyclée avant l'obtention de ce point d'intersection entre la partie de la courbe correspondant au balayage « aller » et celle correspondant au balayage « retour ». La couche d'oxyde préalablement formée est donc attaquée.

Ces analyses confirment le mécanisme d'oxydation/désoxydation mis en jeu lors de la gravure du silicium pour des cyclages allant au-delà de la fenêtre électrochimique. Elles mettent aussi en avant que la limitation de la fenêtre électrochimique sur le silicium est principalement due à l'oxydation de ce dernier en présence de traces d'eau résiduelle dans les électrolytes.

Conclusion I

Le silicium désoxydé s'oxyde en présence des électrolytes utilisés à cause de la présence d'eau résiduelle (à partir de 10 ppm)¹. L'oxydation est accentuée lors du cyclage électrochimique. L'ajout d'une couche d'oxyde natif permet d'obtenir des électrodes ayant un comportement capacitif quasi-idéal et stables dans l'électrolyte et au cours du cyclage. Le silicium fortement dopé présente un comportement capacitif quasi-idéal et de meilleures capacités que le silicium faiblement dopé. Ainsi, les croissances de nanofils seront réalisées sur de tels substrats. Les nanostructures de silicium seront recouvertes d'une couche d'oxyde natif avant leur caractérisation électrochimique.

Quelque soit l'électrolyte utilisé, la fenêtre électrochimique obtenue sur le silicium est inférieure à celle obtenue sur le platine. La différence est essentiellement due à un potentiel limite en oxydation inférieur à celui obtenu sur le platine. Cette limitation doit être due à l'oxydation de l'échantillon causée par de l'eau résiduelle présente dans l'électrolyte. Toutefois, les capacités des électrodes sont égales dans les trois électrolytes étudiés ($\approx 5\text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$). Les valeurs de la fenêtre électrochimique et des capacités obtenues sur du silicium fortement dopé n dans les différents

électrolytes sont récapitulées dans le Tableau IV- 7. L'utilisation du liquide ionique EMI-TFSI permet d'avoir une fenêtre électrochimique plus élevée et évite d'avoir une gravure du silicium en cas de dépassement de la limite en oxydation.

En effet, lorsque la limite en oxydation est dépassée, le silicium est gravé seulement dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. Cette gravure provient de la formation d'ions F^- entraînant un mécanisme d'oxydation/désoxydation du silicium. Des études complémentaires d'XPS doivent être réalisées afin de mieux comprendre la limitation en oxydation dans les électrolytes à base du liquide ionique EMI-TFSI.

Tableau IV- 7 : Valeurs des limites de la fenêtre électrochimique en oxydation et en réduction et de la capacité des électrodes en silicium massif fortement dopé n.

Electrolyte	Limite réduction -V vs Ag^+/Ag	Limite oxydation -V vs Ag^+/Ag	ESW -V	C - $\mu\text{F.cm}^{-2}$
NEt_4BF_4 (1M), PC	-1,3	-0,3	1	5
EMI-TFSI (1M), PC	-1,5	0	1,5	5
EMI-TFSI	-1,3	0,7	2	5

II) Caractérisation électrochimique des électrodes à base de nanofils

Lors des études sur silicium massif, le comportement capacitif des électrodesⁱⁱ de silicium et l'importance de leur dopage a été mis en évidence. La capacité des électrodes capacitives augmentent avec leur surface développée (voir chapitre I). La capacité des électrodes peut donc être améliorée en augmentant leur surface grâce à la croissance de nanostructures (voir chapitre II). Dans cette partie, le comportement purement capacitif des électrodes sera souligné puis l'influence des différents paramètres des nanofils (présence du catalyseur d'or en haut des nanofils, type et taux de dopage, densité, diamètres, longueur) et de l'électrolyte sera étudiée.

A) Comportement capacitif des électrodes fortement dopées

A la fin de la croissance des nanofils, le catalyseur d'or est localisé en haut des nanofils (Figure IV-13) et conservé lors de la caractérisation électrochimique des nanofils. L'influence de sa présence sera décrite au Chapitre IV-II-B.

Dans la fenêtre électrochimique, les courbes de voltampérométrie cyclique sont rectangulaires (Figure IV- 9), quelque soit la vitesse de balayage utilisée. Le système électrode/électrolyte est donc peu résistif. Les cycles galvanostatiques sont triangulaires (Figure IV-12). Le diagramme de Nyquist est quasi-vertical à basse fréquence (Figure IV- 12) et similaire à celui obtenu pour des supercondensateurs en carbone (Chapitre I). Comme pour le silicium massif, la fenêtre électrochimique des électrodes en silicium nanostructuré est très réduite en oxydation. La différence d'intensité entre les parties « aller » et « retour » des courbes de voltampérométrie cyclique (Δi) est proportionnelle à la vitesse de balayage (Figure IV-13) et la partie imaginaire des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique est proportionnelle à l'inverse de la pulsation (Figure IV- 12). Ceci confirme le comportement capacitif des électrodes. Les électrodes en silicium nanostructuré présentent donc un comportement capacitif quasi-idéal.

ⁱⁱ Rappel: Les substrats de silicium nanostructurés par CVD sont "directement" utilisés comme électrodes et recouverts d'une fine couche d'oxyde natif.

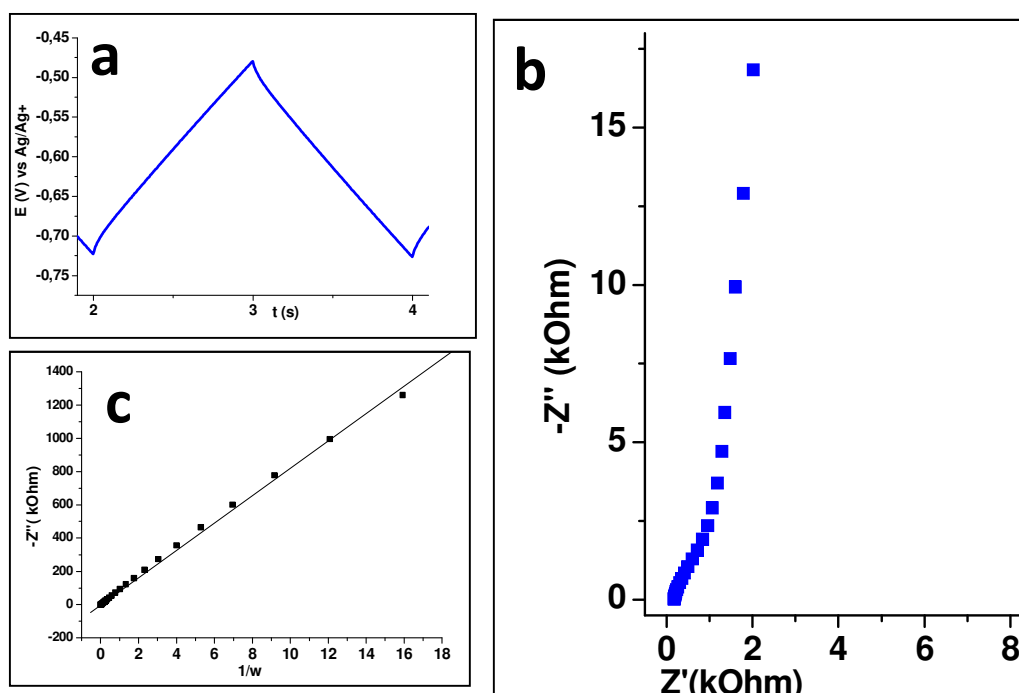


Figure IV- 12: (a) Courbes de charge-décharge galvanostatique ($i = 5 \mu A$) obtenue avec une électrode en silicium nanostructuré (Nanofils N++: $\varnothing = 50$ nm, $L = 20 \mu m$) avec NEt_4BF_4 (1M), PC comme électrolyte. (b) Diagramme de Nyquist à $-0,7$ V vs Ag^+/Ag d'une électrode en silicium nanostructuré (Nanofils: $\varnothing = 100$ nm, $L = 20 \mu m$) avec NEt_4BF_4 (1M), PC comme électrolyte. (c) Evolution de la partie imaginaire des mesures d'impédance décrite au (b) en fonction de l'inverse de la pulsation

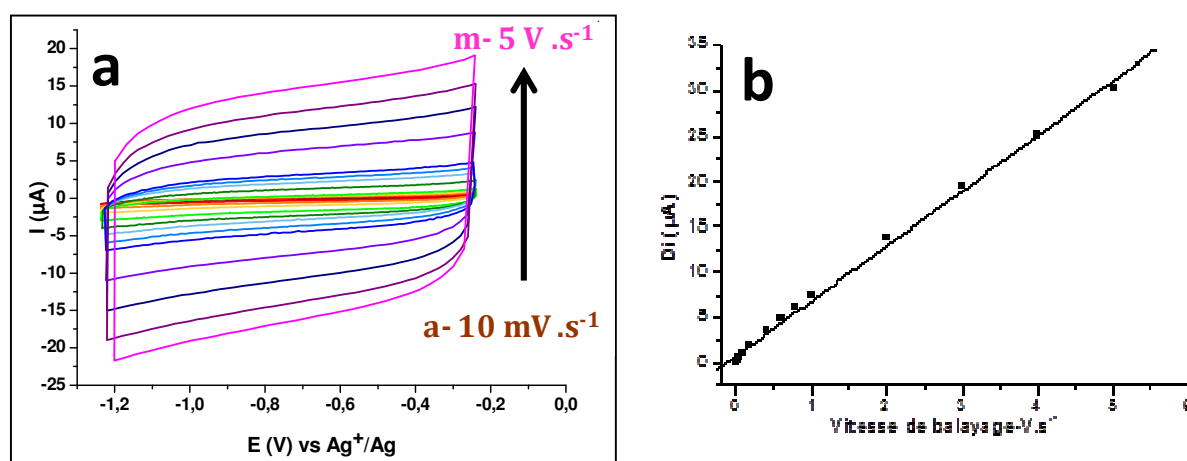


Figure IV- 13: (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage obtenues avec une électrode en silicium nanostructuré (Nanofils N++: $\varnothing=100$ nm, $L=10 \mu m$) avec NEt_4BF_4 (1M), PC comme électrolyte. (Vitesse de balayage: a: $10 mV.s^{-1}$, b: $20 mV.s^{-1}$, c: $50 mV.s^{-1}$, d: $100 mV.s^{-1}$, e: $200 mV.s^{-1}$, f: $400 mV.s^{-1}$, g: $600 mV.s^{-1}$, h: $800 mV.s^{-1}$, i: $1 V.s^{-1}$, j: $2 V.s^{-1}$, k: $3 V.s^{-1}$, l: $4 V.s^{-1}$, m: $5 V.s^{-1}$) (b) Evolution de la différence du courant dans les courbes de voltampérométrie cyclique en fonction de la vitesse de balayage utilisée dans les mêmes conditions que celles décrites au (a).

B) Influence de la présence du catalyseur d'or

A la fin de la croissance des nanofils, le catalyseur d'orⁱⁱⁱ est localisé en haut des nanofils (Figure IV- 14). Afin de déterminer si sa présence était préjudiciable aux propriétés électrochimiques des électrodes, son influence a été étudiée d'abord sur du silicium massif puis sur les nanofils dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

1) Etude sur du silicium massif

Des électrodes en silicium massif fortement dopé N++ avec des colloïdes ou un film mince d'or ont été caractérisées. Leurs capacités ont été comparées avec celles obtenues sur le silicium massif (chapitre IV-I) Les capacités des échantillons avec de l'or sont légèrement supérieures à celles sans or (Tableau IV- 8). Toutefois, cette petite augmentation peut être due à l'augmentation de la surface induite par l'ajout de ces particules à la surface (Figure IV- 14). Dans le cas d'un film mince d'or, la surface est majoritairement couverte d'or et l'électrode tend à se comporter comme une électrode en or dont la capacité sur une surface plane est d'environ $23 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$.

Tableau IV- 8: Valeurs des capacités obtenues sur des échantillons de silicium massif fortement dopé de type n avec et sans catalyseurs d'or à leur surface dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

Echantillons	N++ -massif	Colloïdes 5 nm	Colloïdes 10 nm	Colloïdes 20 nm	Colloïdes 100 nm	Film mince e=1nm	Film mince e=3nm
Cs ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	6	7	8	8	7	6	14
R/échantillon sans or	1	1,2	1,3	1,3	1,2	1	2,3

2) Etude de nanofils sans catalyseur d'or au sommet

A la fin de la croissance des nanofils, le catalyseur d'or^{iv} est localisé en haut des nanofils (Figure IV- 14). Il peut être enlevé en utilisant une solution d'IKI (mélange de KI et I_2) pendant quelques minutes (Figure IV- 14). La Figure IV- 14 montre les images MEB de nanofils de silicium avant et après passage dans cette solution.

ⁱⁱⁱ L'or est un métal "inerte" électrochimiquement dans la plupart des électrolytes sauf ceux contenant des ions chlorures ou cyanures (CN^-). Dans ce cas, des complexes se forment entre Au^{3+} et ces anions (AuCl_4^- avec Cl^- et $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ avec CN^-).

^{iv} L'or est un métal "inerte" électrochimiquement dans la plupart des électrolytes sauf ceux contenant des ions chlorures ou cyanures (CN^-). Dans ce cas, des complexes se forment entre Au^{3+} et ces anions (AuCl_4^- avec Cl^- et $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ avec CN^-).

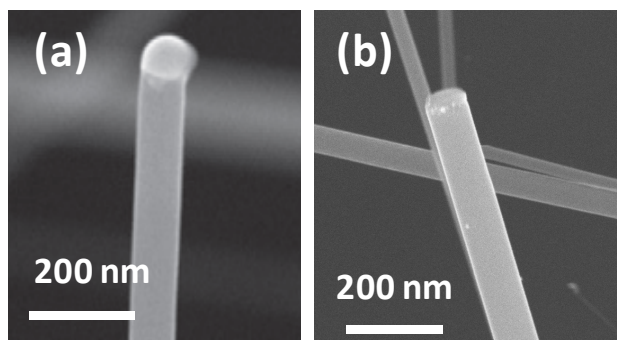


Figure IV- 14: Images MEB à 45° des nanofils de silicium de 100 nm de diamètre (a) à la fin de la croissance CVD en conservant le catalyseur d'or en haut des nanofils et (b) en enlevant le catalyseur d'or avec une solution d'IKI.

Pour le même type de nanofils, elles présentent des comportements similaires (Figure IV- 15).

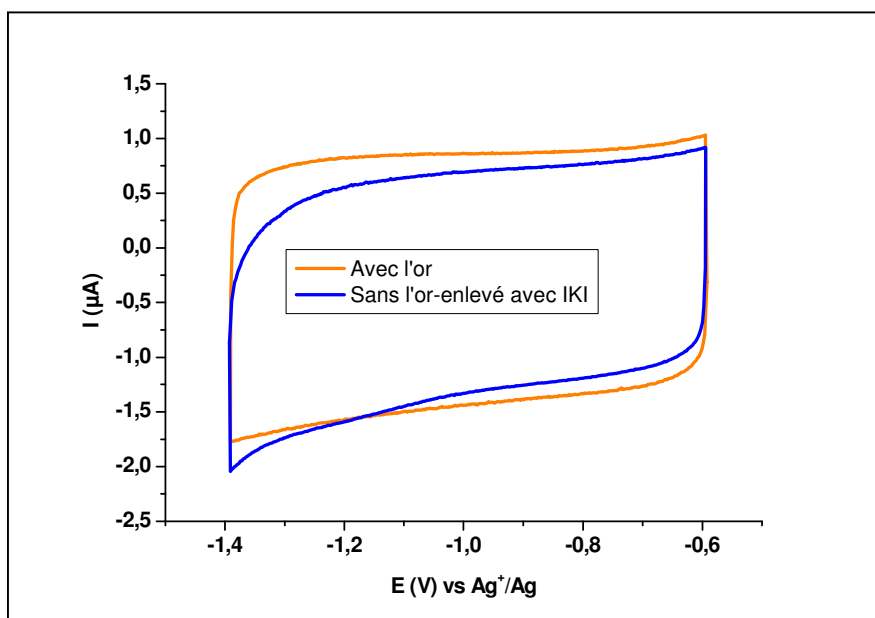


Figure IV- 15: Courbes de voltampérométrie cyclique à 50 mV .s⁻¹ obtenues avec une électrode en silicium nanostructuré (Nanofils N++: Ø=50 nm, L=20 µm) avec et sans or en haut des nanofils dans l'électrolyte NEt₄BF₄ (1M), PC.

Les valeurs des capacités des électrodes sans or sont légèrement inférieures à celles des électrodes avec l'or (Tableau IV- 9). Le rapport (C (électrode sans Au)/C (électrode avec Au)) est le même (0,9) quelque soit le type d'électrode utilisé. En effet, l'or est plus conducteur que le silicium fortement dopé donc la densité de charges en surface de l'électrode et par conséquent la densité d'ions dans la double couche électrochimique sont plus importantes. Cette différence peut aussi être due à la perte d'organisation des nanofils causées par les différents traitements liquides réalisés.

Tableau IV- 9: Valeurs des capacités obtenues sur des échantillons de silicium nanostructuré fortement dopé de type n avec et sans catalyseurs d'or au sommet des nanostructures dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

Catalyseur	Diamètres (nm)	Longueur (μm)	Densité (NFs.cm^{-2})	Avec l'or- Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	Sans l'or- Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	R (sans or/avec or)
Colloïdes 50 nm	50	20	2.10^8	117	102	0,9
Colloïdes 100 nm	100	20	2.10^8	88	78	0,9
Colloïdes 50 nm	50	5	5.10^7	27	24	0,9
Colloïdes 100 nm	100	5	2.10^8	27	20	0,7
Film mince e=3nm	20-500	10	3.10^9	176	161	0,9

Le catalyseur d'or a une influence négligeable sur la capacité et le comportement des électrodes. Dans la suite, il sera conservé au sommet des nanofils. La morphologie des nanofils est contrôlée par MEB après les analyses (Figure IV- 25).

Dans les paragraphes suivant, la capacité a été exprimée en fonction de différentes caractéristiques de l'électrode:

-la **surface géométrique** des électrodes en contact avec l'électrolyte (0,2 cm² dans le cas d'un montage à trois électrodes, 1 cm² dans le cas des montages à deux électrodes-dispositifs). Dans ce cas, la capacité surfacique sera notée **Cs**. Le calcul de cette dernière a été détaillé au Chapitre III-III.

-la **surface développée** à l'électrode (**Sdev**), c.a.d. surface prenant en compte la nanostructuration. Elle ne peut être estimée précisément que dans le cas des nanofils obtenus à partir de colloïdes d'or à partir des images MEB des échantillons avec la formule:

$$\mathbf{Sdev} = \mathbf{\Pi \times D \times L \times d + 1} \quad \text{(Formule III- 1)}$$

Avec **Sdev** la surface développée aux électrodes,

D le diamètre des nanofils,

L la longueur des nanofils,

d la densité des nanofils.

Dans ce cas, la capacité sera notée **Csd**. Elle permet de comparer la capacité des échantillons de silicium massifs et ceux nanostructurés.

-la **surface géométrique** et la **longueur des nanofils**. Dans ce cas, la capacité sera notée **Cu**. Elle est équivalente à la capacité volumique dans le cas des électrodes en carbone.

Ces dernières ont été représentées sur le schéma (Figure III-17).

Sauf mention du contraire, dans le texte, le terme "capacité" se reportera à la capacité (Cs) en fonction de la surface géométrique des électrodes.

De plus, deux rapports ont été définis pour essayer de quantifier l'effet de la nanostructuration sur la capacité des électrodes:

-**R (NFs/massif)** est le rapport entre la capacité de l'électrode nanostructurée et celle de l'électrode en silicium massif.

-**Rc** est le rapport entre l'augmentation de la capacité grâce à la nanostructuration (**R (NFs/massif)**) et la surface développée (**Sdev**). Il permet d'établir si toutes les nanostructures servent à l'augmentation de la capacité. Il est calculé par la formule:

$$\mathbf{Rc} = \frac{\mathbf{R(\frac{NFs}{massif})}}{\mathbf{Sdev}} = \frac{\mathbf{\frac{C(NFs)}{C(massif)}}}{\mathbf{Sdev}} \quad \text{(Formule IV-1)}$$

Avec **C (NFs)** la capacité de l'électrode en silicium nanostructurée étudiée,

C (massif) la capacité de l'électrode en silicium massif et

Sdev la surface développée à l'électrode, calculée avec la Formule III-1.

C) Influence du dopage des nanofils

L'influence du type et du taux de dopage a été étudiée sur des nanofils de longueur 10 μm , de diamètres 50 nm avec une densité d'environ $2 \cdot 10^8$ nanofils par cm^2 (Croissance décrite au Chapitre II-III-C) dans l'électrolyte organique (NEt_4BF_4 (1M), PC) et le liquide ionique (EMI-TFSI). Le taux de dopage et la capacité des électrodes est reporté dans le Tableau IV- 10 pour l'étude avec l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC et dans le Tableau IV- 11 pour celle avec l'électrolyte EMI-TFSI. L'influence du taux de dopage sera détaillée suivant le type de dopage puis ces derniers seront comparés entre eux.

Un nouveau rapport R (NFs dopés/i-NFs) est défini entre la capacité des nanofils dopés et celle des nanofils non-dopés. Il permet de comparer la capacité des électrodes dopées avec celle de l'électrode non-dopée.

Tableau IV- 10: Valeurs des capacités obtenues sur des électrodes avec des nanofils de silicium ($\varnothing = 50 \text{ nm}$, $L = 10 \mu\text{m}$, $d = 2 \cdot 10^8$ nanofils par cm^2) avec différents types et taux de dopage dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

Dopage	N++	N++/10	N++/1000	P++	P++/100	P++/1000	I
Taux de dopage	$4,2 \cdot 10^{19}$	$2,5 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{15}$	$6,1 \cdot 10^{19}$	$8,8 \cdot 10^{16}$	$4,0 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^{15}$
Résistivité-NFs ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	1,13	7,10	1311,23	0,92	337,60	8292,10	-
Cs ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	54	52	42	51	35	27	33
Csd ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) ^{dev}	12,5	9,9	9,4	11,4	7,3	6,3	7,6
Cu ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}$)	5,4	4,3	4,0	4,9	3,3	2,7	3,1
R (NFs/massif)	9,8	9,5	7,6	9,3	6,4	4,9	6,0
Rc	2,1	1,8	1,4	1,7	1,4	1,0	1,4
R (NFs dopés/iNFs))	1,67	1,58	1,27	1,55	1,06	0,82	-

Tableau IV- 11: Valeurs des capacités obtenues sur des électrodes avec des nanofils de silicium ($\varnothing=50\text{nm}$, $L = 10 \mu\text{m}$, $d = 2 \cdot 10^8$ nanofils par cm^2) avec différents types et taux de dopage dans l'électrolyte EMI-TFSI.

Dopage	N++	N++/1000	P++	P++/100	P++/1000	I
Taux de dopage	$4,2 \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^{15}$	$6,1 \cdot 10^{19}$	$8,8 \cdot 10^{16}$	$4,0 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^{15}$
Résistivité-NWs ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	1,13	1311,23	0,92	337,60	8292,10	-
Cs ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	54	27	56	23	21	20
Csd ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) ^{dev}	12,5	5,6	11,4	5,5	4,8	4,9
Cu ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}$)	5,4	2,7	5,6	2,3	2,1	2,0
R (NFs/massif)	9,8	4,9	10,2	4,2	3,8	3,6
Rc	2,3	1,0	2,1	1,0	0,9	0,9
R (NFs dopés/i-NFs))	2,70	1,35	2,80	1,15	1,05	-

1) Etude du dopage de type n

L'influence du dopage est similaire dans les deux électrolytes utilisés et clairement visible sur les analyses électrochimiques. Les courbes de voltampérométrie cyclique pour des nanofils faiblement et non-dopés ne sont pas horizontales mais présentent une contribution résistive importante (Figure IV- 14 et Figure IV- 23). Ce comportement résistif est aussi visible sur les diagrammes de Nyquist obtenus lors des mesures d'impédances (Figure IV- 16 et Figure IV- 23). Le diagramme de Nyquist de l'électrode fortement dopée est vertical et faiblement incliné, indiquant un comportement capacitif quasi-idéal. Quand le taux de dopage des nanofils diminue, le diagramme de Nyquist évolue vers un demi-cercle. Les électrodes n'ont plus un comportement capacitif quasi-idéal à cause de la présence de « courants de fuite ».

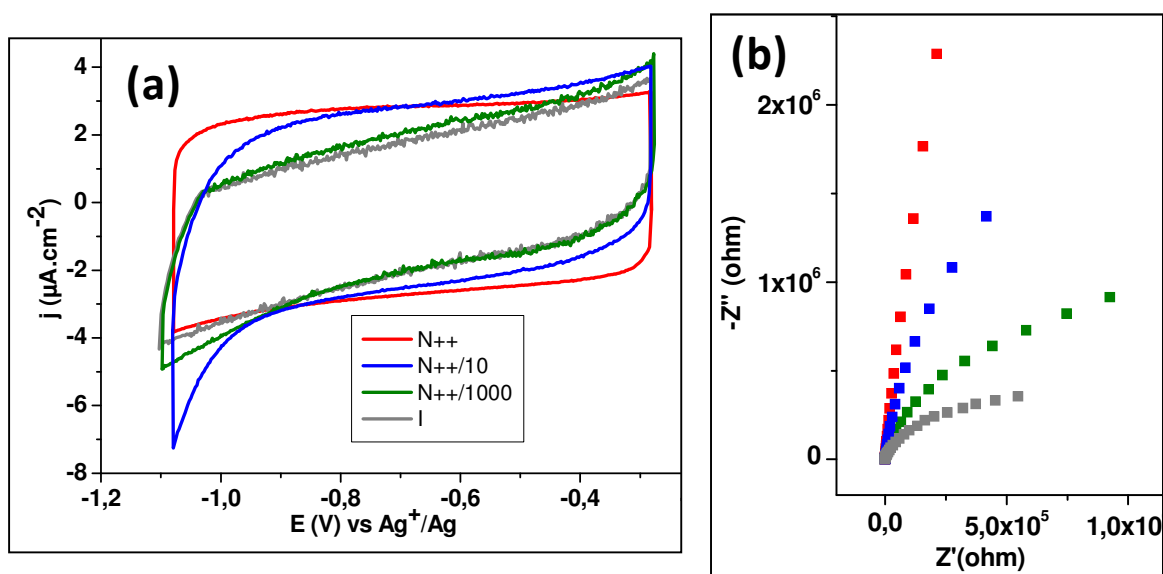


Figure IV- 16: Influence du taux de dopage pour des électrodes en silicium nanostructuré avec un dopage de type n dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Diagrammes de Nyquist à $-0,7 \text{ V}$ vs Ag^+/Ag . Légende identique pour (a) et (b)

La capacité, calculée à partir des mesures de voltampérométrie cyclique, augmente avec le taux de dopage, de $33 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour des nanofils non-dopés à $54 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour des nanofils très dopés (Tableau IV- 10) dans l'électrolyte organique (NEt_4BF_4 (1M), PC) et de $20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour des nanofils non-dopés à $54 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour des nanofils très dopés dans l'électrolyte EMI-TFSI (Tableau IV- 11).

2) Etude du dopage de type p

a) Effet du taux de dopage

Comme pour les nanofils dopés n, les électrodes n'ont plus un comportement capacitif idéal lorsque le taux de dopage diminue. Avec un taux de dopage faible ou inexistant, les courbes de

voltampérométries sont plus penchées et les diagrammes de Nyquist à basses fréquences sont plus inclinés voir courbés (Figure IV- 17) ce qui indique un comportement résistif due à la présence de « courant de fuite ».

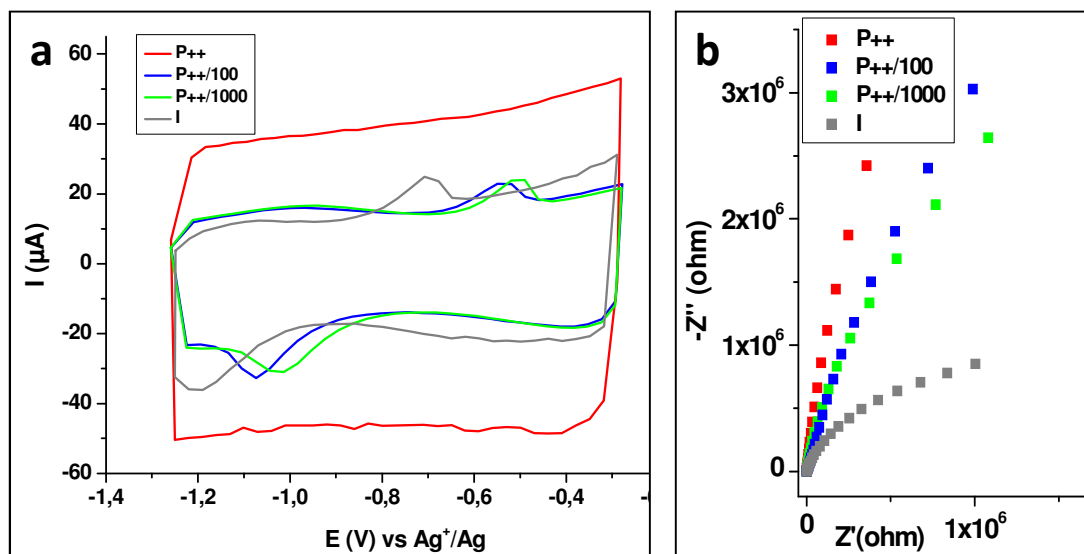


Figure IV- 17: Influence du taux de dopage pour des électrodes en silicium nanostructuré avec un dopage de type p dans l'électrolyte NEt₄BF₄ (1M), PC. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à 5 V.s⁻¹. (b) Diagrammes de Nyquist à -0,7 V vs Ag⁺/Ag.

La capacité, calculée à partir des mesures de voltampérométrie cyclique, augmente avec le taux de dopage, de 33 μF.cm⁻² pour des nanofils non-dopés à 51 μF.cm⁻² pour des nanofils très dopés (Tableau IV- 10) dans l'électrolyte organique (NEt₄BF₄ (1M), PC) et de 20 μF.cm⁻² pour des nanofils non-dopés à 56 μF.cm⁻² pour des nanofils très dopés dans l'électrolyte EMI-TFSI (Tableau IV- 11).

Lorsque la vitesse de balayage est augmentée jusqu'à 5 V.s⁻¹, deux pics apparaissent sur la courbe de voltampérométrie cyclique pour les électrodes non-dopées et faiblement dopées p (Figure IV- 17). Ces pics indiquent qu'une réaction d'oxydo-réduction a lieu dans le système électrode-électrolyte (soit à la surface ou dans l'électrode, soit dans l'électrolyte) (Figure IV- 18).

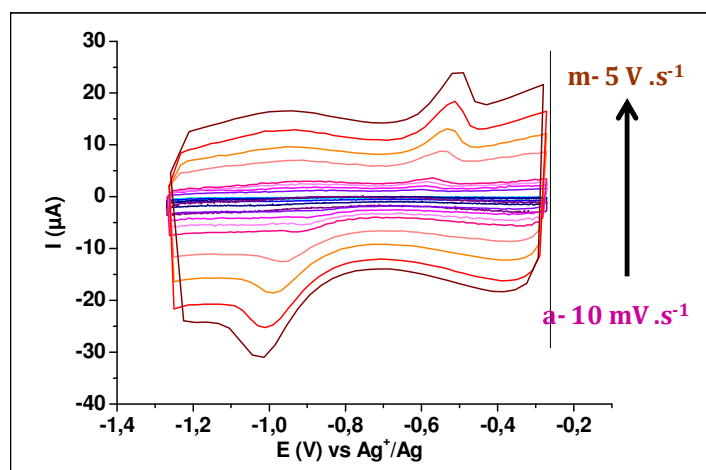


Figure IV- 18: Courbes de voltampérométrie cyclique pour l'échantillon dopé P++/1000 à différentes vitesses de balayage dans l'électrolyte NEt₄BF₄ (1M), PC.

b) Détermination de l'origine du pic sur les courbes de voltampérométrie cycliques à vitesse de balayage rapide

i) Analyse des pics

Ces pics ont été étudiés plus en détail pour essayer de comprendre leur origine.

-Le potentiel moyen des pics (**Emoy**) est défini par la formule:

$$\mathbf{Emoy} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad \text{(Formule IV- 1)}$$

Avec E_{pa} le potentiel du pic d'oxydation et E_{pc} le potentiel du pic de réduction

Il est stable quelque soit la vitesse de balayage et l'échantillon étudié. Il est environ égal à -0,85 V vs Ag^+/Ag pour les nanofils dopés p et -0,83 V vs Ag^+/Ag pour les nanofils non dopés dans l'électrolyte organique et égal à -0,8 V vs Ag^+/Ag , -0,76 V vs Ag^+/Ag et -0,73 V vs Ag^+/Ag respectivement pour les nanofils dopé P++/100, P++/1000 et non-dopés dans le liquide ionique (EMI-TFSI).

$-\Delta E_p$, la différence entre le potentiel du pic d'oxydation (E_{pa}) et le potentiel du pic de réduction (E_{pc}) est définie via la formule:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad \text{(Formule IV- 2)}$$

Avec ΔE_p la différence entre le potentiel du pic d'oxydation (E_{pa}) et le potentiel du pic de réduction (E_{pc})

ΔE_p a une évolution linéaire croissante en fonction du \ln (vitesse de scan), indiquant qu'il s'agit d'un système quasi-réversible (Figure IV- 19).

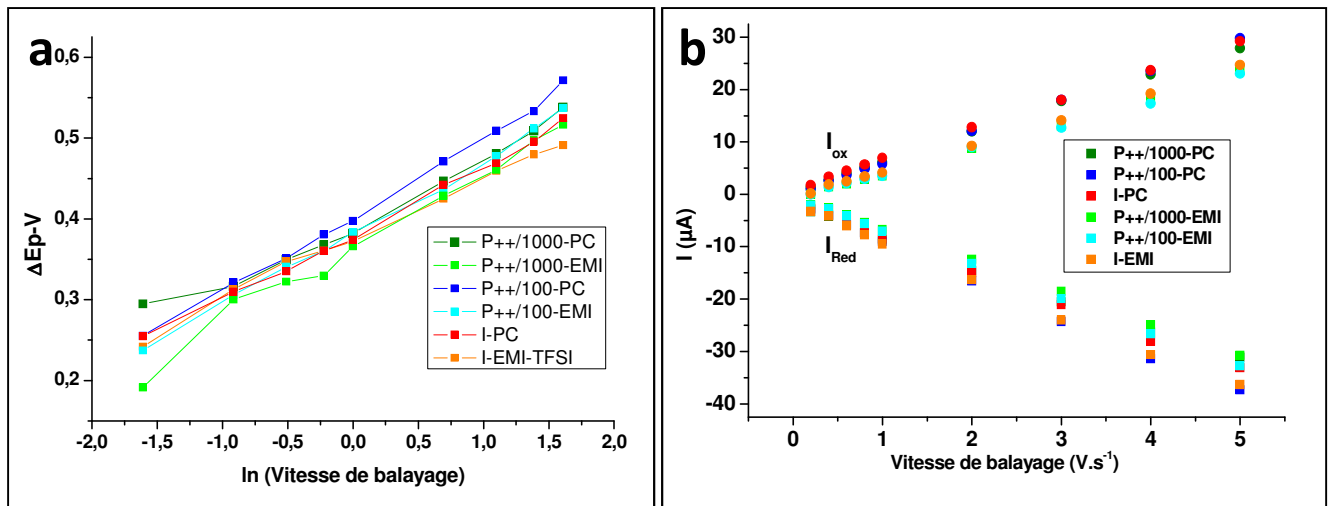


Figure IV- 19: Etude de la signature électrochimique des pics apparaissant lors de la caractérisation des échantillons faiblement dopés P ou non-dopés dans les électrolytes NEt_4BF_4 (1M), PC et EMI-TFSI. Légende commune aux trois courbes. (a) Evolution de la différence de potentiel entre le pic d'oxydation et le pic de réduction en fonction de \ln (vitesse de balayage). (c) Evolution de l'intensité maximale des pics (positive en oxydation, négative en réduction) en fonction de la vitesse de balayage utilisée lors de la voltampérométrie cyclique.

-**I_{ox}** et **I_{red}** correspondent respectivement à l'intensité des pics d'oxydation et de réduction. I_{ox} augmente et I_{red} diminue linéairement avec la vitesse de balayage (Figure IV- 19). Cette évolution linéaire indique que la réaction d'oxydo-réduction n'est pas influencée par la diffusion. **L'espèce rédox n'est donc pas présente en solution.**

Le pic doit donc être du à une impureté à la surface de l'électrode ou à la nature semi-conductrice du silicium. Comme les potentiels des pics ne sont pas identiques, l'espèce redox n'est pas greffée sur l'électrode. Si l'espèce était une impureté présente à la surface des nanofils, elle devrait se produire plus facilement sur les électrodes fortement dopées^v (peu résistives) et les pics devraient être plus visibles sur les courbes de voltampérométrie cyclique. Or, ils n'apparaissent pas sur les électrodes fortement dopées (Figure IV- 22). Ils doivent donc être reliés à la nature semi-conductrice de l'électrode. En effet, pour des dopages faibles ou nuls, la charge est stockée non seulement dans la double couche électrochimique (dans l'électrolyte) mais aussi dans la zone de "charge d'espace" dans le semi-conducteur¹. Cette répartition de la capacité a été détaillée au chapitre I-III-A Des études complémentaires ont été réalisées pour confirmer cette hypothèse.

ii) Analyse de la surface de l'électrode

Dans un premier temps, la présence d'impuretés sur les électrodes a été étudiée par XPS (Figure IV- 20). Le spectre indique qu'une faible quantité d'atomes de carbone est présente sur les électrodes P⁺⁺/1000 (E_l ≈ 300 eV). Le carbone était aussi visible sur les électrodes désoxydées fortement dopées (Figure IV- 4). Ainsi, ces traces de carbone ne doivent pas être à l'origine des pics.

^v Le niveau de Fermi des électrodes fortement dopées n se situe dans la bande de conduction et celui des électrodes fortement dopées p dans la bande de valence. Les électrons peuvent donc facilement circuler et les électrodes, dites "dégénérées", ont un comportement électrochimique similaire à celui des électrodes métalliques.

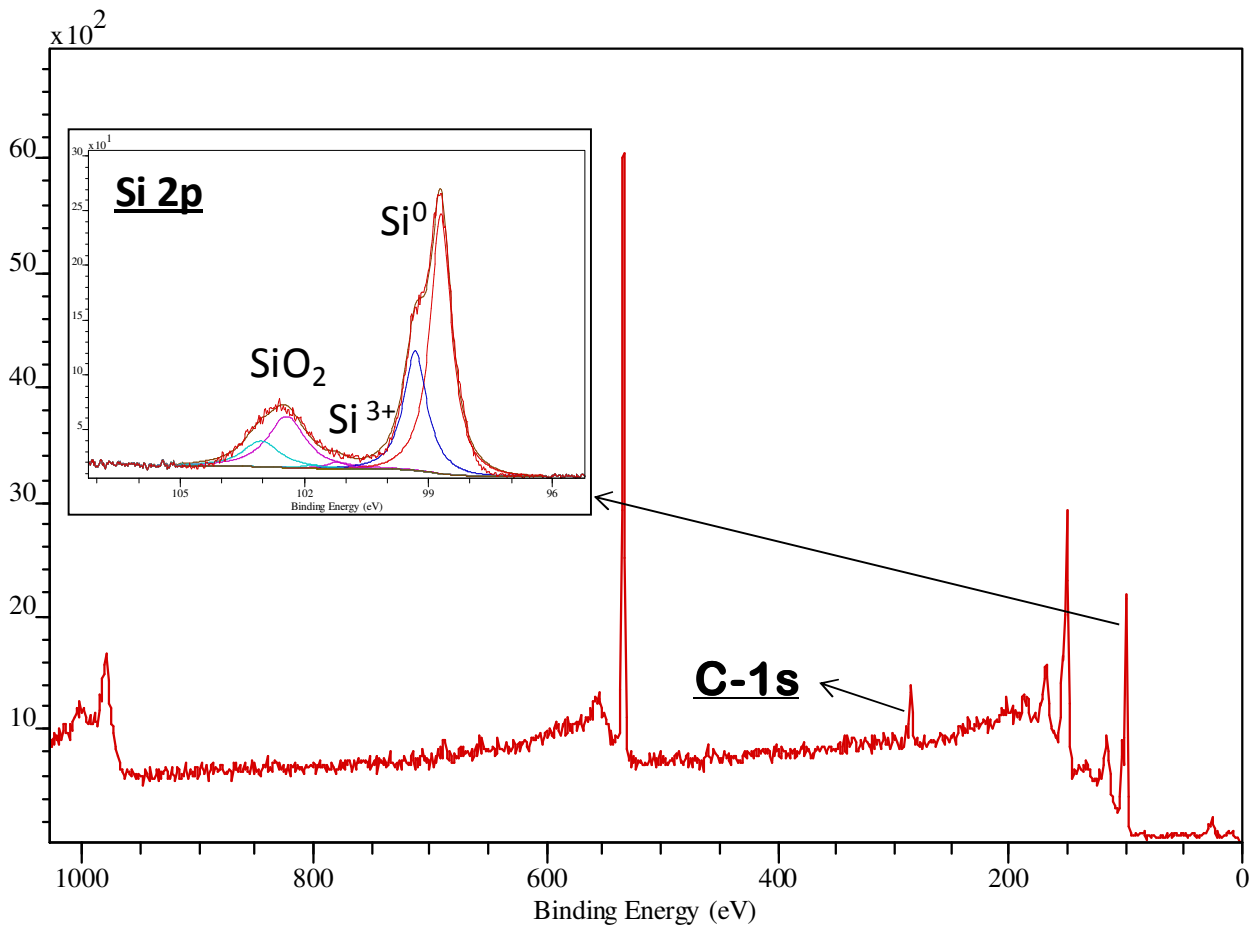


Figure IV- 20: Spectre XPS de l'électrode de silicium nanostructuré faiblement dopée p (P+/1000) recouvert d'une fine couche d'oxyde natif.

iii) Analyse du diagramme de bande du silicium en présence de l'électrolyte

La seconde hypothèse a été étudiée en traçant le diagramme de bandes des nanofils de silicium pour chaque type de dopage et en y positionnant le niveau de Fermi de l'électrolyte correspondant aux différents potentiels imposés à l'électrode (Figure IV- 21). Il est calculé avec la formule I-1.

$$E_{FRO} \text{ (eV)} = -4,5 \text{ (eV)} - e \times V_m \text{ (Volt) (eV)} \quad \text{(Formule I- 1)}$$

Avec:

- E_{FRO} , le niveau de Fermi du couple rédox

- V_m , le potentiel appliqué à l'électrode dans un montage à trois électrodes.

Le niveau de Fermi des électrodes pour chaque type de dopage a été calculé avec les formules décrites au chapitre I. Toutes les valeurs sont exprimées par rapport au niveau d'énergie du vide.

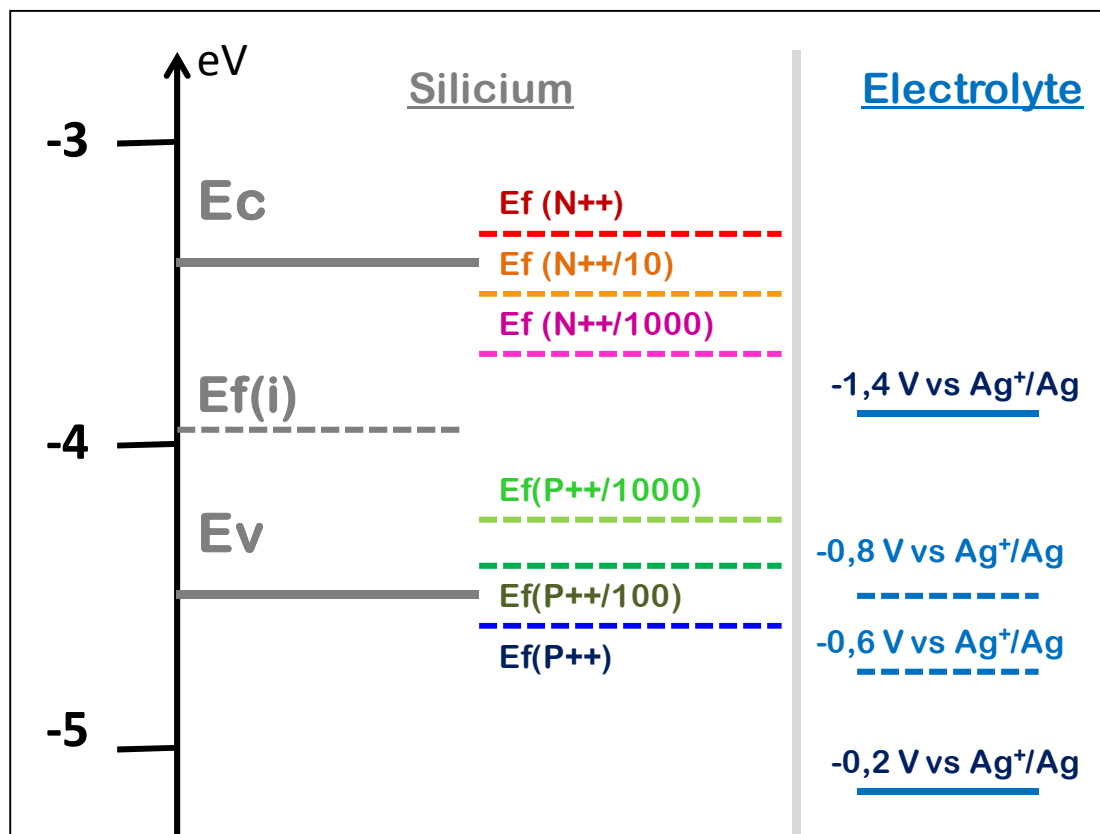


Figure IV- 21: Diagramme de bandes des électrodes en silicium nanostructuré avec le positionnement du niveau de Fermi suivant le taux de dopage des nanofils de silicium. La fenêtre électrochimique de l'électrolyte y a été positionnée (valeurs calculées avec la formule I-1).

Dans le cas des électrodes avec des nanofils fortement dopés de type p ou n, le niveau de Fermi se situe respectivement dans la bande de valence ou de conduction. Le silicium est donc dégénéré et se comportera comme une électrode métallique.

Dans le cas du silicium faiblement dopé n, le silicium est toujours en état de déplétion dans toute la fenêtre électrochimique ($E_f < E_{\text{appliqué}}$).

Dans le cas du silicium faiblement dopé p ou non-dopé, le niveau de Fermi se situe dans la fenêtre électrochimique. Pendant le balayage en potentiel lors de l'analyse de voltampérométrie cyclique, le silicium passe d'un état de déplétion à un état d'accumulation. Il y aura donc inversion de la courbure de bande au niveau du potentiel de bandes plates. **C'est cette inversion (potentiel de bande plate) qui doit être à l'origine des pics sur les courbes de voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage rapide.** Morrisson et al ont déjà observé un pic de capacité au niveau du potentiel de bandes plates (inversion de la courbure de bandes) lors de l'étude d'électrodes en silicium faiblement dopées⁹.

3) Comparaison des deux types de dopage

Quelque soit le type de dopage, le comportement capacitif quasi-idéal des électrodes n'est obtenu qu'avec un taux de dopage élevé. Dans ce cas, les électrodes avec des nanofils fortement

dopés p ou n ont des comportements similaires dans les deux électrolytes (Figure IV- 22 et Figure IV- 23).

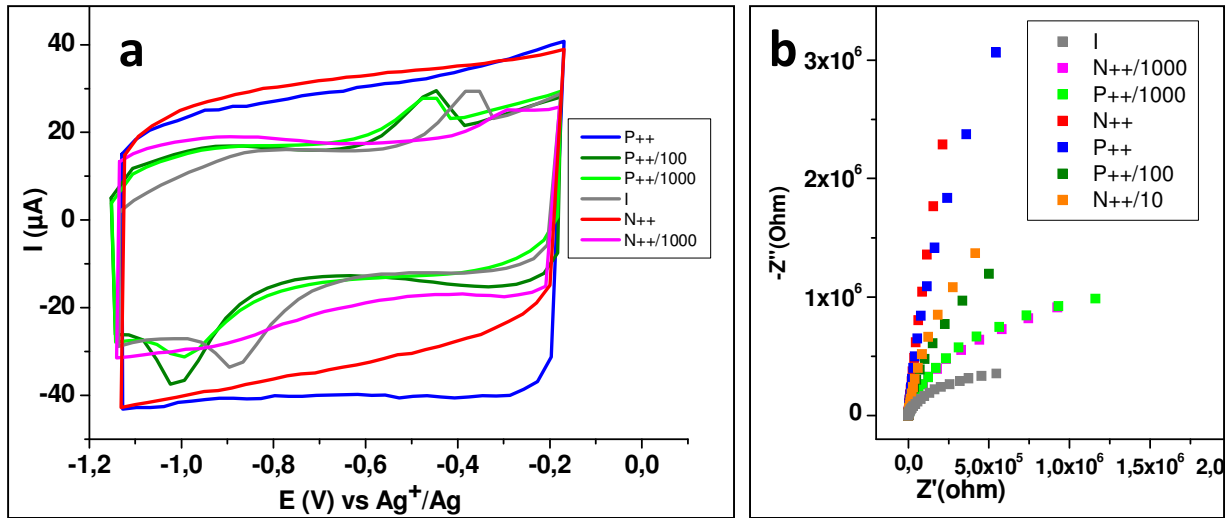


Figure IV- 22: Influence du taux de dopage pour des électrodes en silicium nanostructuré avec un dopage de type p et de type n dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à $5 V.s^{-1}$. (b) Diagrammes de Nyquist à $-0,7 V$ vs Ag^+/Ag .

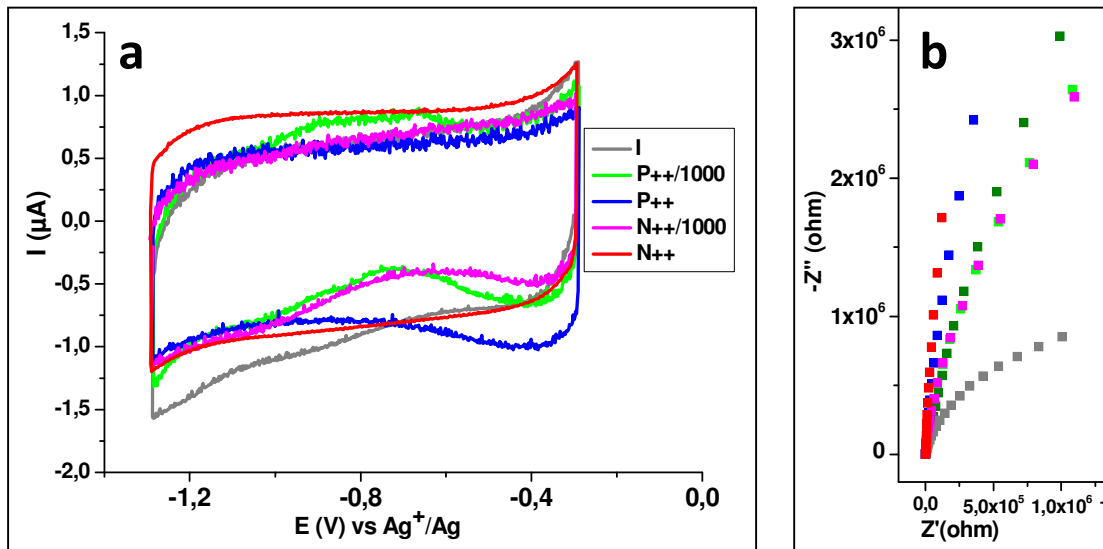


Figure IV- 23: Influence du taux de dopage pour des électrodes en silicium nanostructuré avec un dopage de type p et de type n dans l'électrolyte EMI-TFSI. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à $100 mV.s^{-1}$. (b) Diagrammes de Nyquist à $-0,7 V$ vs Ag^+/Ag .

Quelque soit le type de dopage, les électrodes avec des nanofils fortement dopés ($L=10\mu m$, $D=50nm$, $d=2.10^8 NFs.cm^{-2}$) ont une capacité quasiment égale à $50 \mu F.cm^{-2}$ dans les deux électrolytes. Toutefois, une différence de capacité est observée pour les électrodes avec des nanofils de diamètre plus larges. Les électrodes avec des nanofils fortement dopés n ($D=100nm$, $d=5.10^7 NFs.cm^{-2}$) ont des capacités de $35 \mu F.cm^{-2}$ et $88 \mu F.cm^{-2}$ respectivement pour des longueurs de $10 \mu m$ et $20 \mu m$. Les

électrodes avec des nanofils fortement dopés p ($D=100\text{nm}$, $d=5.10^7\text{ NFs.cm}^{-2}$) ont des capacités de $46\text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$ et $76\text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$ respectivement pour des longueurs de $10\text{ }\mu\text{m}$ et $20\text{ }\mu\text{m}$ (Tableau IV- 12). Ces différences peuvent en partie être expliquées par de petites différences au niveau des longueurs et des densités des nanofils mais aussi par les différences existantes entre les conductivités électroniques de deux types de dopage qui peuvent être accentuées par la nanostructuration et l'augmentation de la surface.

Tableau IV- 12: Valeurs des capacités obtenues sur des électrodes avec des nanofils de silicium fortement dopés p et n avec différentes longueurs et diamètres dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

Diamètre (nm)	Longueur (μm)	Dopage	N++	P++
50	10	Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)^{geom}	54	55
		Csd ($\mu\text{F.cm}^{-2}$) ^{dev}	12,7	12,9
		Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}$)	5,4	5,5
		R (NFs/massif)	9,8	10,0
		Rc	2,1	2,3
100	10	Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)^{geom}	35	46
		Csd ($\mu\text{F.cm}^{-2}$) ^{dev}	13,3	16,4
		Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}$)	3,5	4,6
		R (NFs/massif)	6,4	8,4
		Rc	2,2	3,0
100	20	Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)^{geom}	88	76
		Csd ($\mu\text{F.cm}^{-2}$) ^{dev}	20,0	16,5
		Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}$)	4,2	3,8
		R (NFs/massif)	16,0	13,8
		Rc	3,3	3,0
		R (i-μm NFs/10 μm NFs))	3,8	1,7
D3	20	Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)^{geom}	330	162
		Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}$)	16,5	8,1
		R (NFs/massif)	60,0	29,0
D1	20	Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)^{geom}	215	188
		Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}$)	10,8	9,4
		R (NFs/massif)	39,1	34,2

La différence entre dopage p et n n'est visible que pour des taux de dopage faibles. Les courbes de voltampérométrie cycliques avec une vitesse de balayage rapide présentent des pics que pour les électrodes faiblement dopées p ou non dopées. Comme expliqué précédemment, ce dernier est du à l'inversion de la courbure de bande dans le silicium pendant le balayage en potentiel.

D) Influence de la morphologie des nanofils**1) Densité**

L'influence de la densité des nanofils de silicium a été étudiée sur des nanofils fortement dopés n de longueur 10 μm et de diamètres 50 nm (croissance au chapitre II-III-C). La densité des nanofils est augmentée en effectuant plusieurs dépôts successifs de colloïdes. La densité des colloïdes (c.a.d. celle des nanofils) est estimée à partir des images MEB à 0°. La valeur reportée est la moyenne de la densité obtenue sur quatre électrodes. L'incertitude mentionnée correspond à l'écart-moyen de ces valeurs.

Les capacités des électrodes avec différentes densités de nanofils sont reportées dans le Tableau IV- 13 pour l'étude dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC et dans le Tableau IV- 14 pour l'étude dans l'électrolyte EMI-TFSI.

R (di NFs/d1 NFs) est le rapport entre la capacité de l'électrode étudiée (avec un nombre i de dépôt de colloïdes) et celle de l'électrode ayant eu un seul dépôt de colloïdes. Il permet de comparer l'évolution de la capacité en fonction de la densité des nanofils.

Tableau IV- 13: Valeurs des capacités obtenues sur des électrodes avec des nanofils de silicium fortement dopées n ($\varnothing=50\text{nm}$, $L=10\mu\text{m}$) avec différentes densités dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

Nombre de dépôt de colloïdes	1	3	5
Densité (NFs.cm ⁻²)	$7.10^7 \pm 2.10^6$	$2.10^8 \pm 2.10^7$	$3,3.10^8 \pm 2.10^7$
Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	26	54	127
Csd ($\mu\text{F.cm}^{-2 \text{ dev}}$)	12,0	12,5	19,6
Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}^L$)	2,6	5,4	12,7
R (NFs/massif)	4,7	9,8	23,1
Rc	1,9	1,9	2,9
R (di /d1)	1	2,1	4,9

Tableau IV- 14: Valeurs des capacités obtenues sur des électrodes avec des nanofils de silicium fortement dopées n ($\varnothing=50\text{nm}$, $L=10\mu\text{m}$) avec différentes densités dans l'électrolyte EMI-TFSI.

Nombre de dépôt de colloïdes	1	3	5
Densité (NFs.cm ⁻²)	$7.10^7 \pm 2.10^6$	$2.10^8 \pm 2.10^7$	$3,3.10^8 \pm 2.10^7$
Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	23	47	126
Csd ($\mu\text{F.cm}^{-2 \text{ dev}}$)	10,6	10,9	19,4
Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}^L$)	2,3	4,7	12,6
R (NFs/massif)	4,2	8,5	22,9
Rc	1,9	2,0	3,5
R (di /d1)	1	2,0	5,5

L'augmentation de la capacité est proportionnelle à celle de la densité de $26 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ pour un seul dépôt de colloïdes à $127 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ pour cinq dépôts de colloïdes dans l'électrolyte organique et de $23 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ à $126 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ dans le liquide ionique. Plus la densité des nanofils sur l'électrode est importante, plus la capacité augmente. La densité des nanofils, et donc la capacité des électrodes, est supérieure en utilisant un film mince d'or au lieu de colloïdes. La comparaison de la capacité des électrodes avec des nanofils de longueur similaire mais obtenus à partir de catalyseurs différents (colloïdes de différents diamètres ou film mince d'or) le montre bien (Tableau IV- 15). Les nanofils obtenus à partir d'un film mince d'or sont plus denses que ceux obtenus à partir des colloïdes d'or (pour le nombre de dépôt choisi), c.a.d. $3.10^9 \text{ NFs}.\text{cm}^{-2}$ au lieu de $2.10^8 \text{ NFs}.\text{cm}^{-2}$ ^{vi} mais tous les nanofils n'ont pas le même diamètre. La différence de capacité des électrodes suivant le type de catalyseur est similaire quelque soit la longueur des nanofils. La capacité des électrodes avec des nanofils de 50 nm de diamètres est environ 1,3 fois celle des électrodes avec des nanofils de 100 nm de diamètres, 0,3 fois celle des électrodes obtenues à partir d'un film mince d'or de 3 nm (d3) et 0, 5 fois celle des électrodes obtenues à partir d'un film mince d'or de 1 nm (d1). La différence de capacité entre les électrodes d3 et d1 peut être attribuée à la différence de distribution en diamètre qui entraîne aussi une différence en densité des nanofils. Ainsi, l'utilisation de films minces d'or permet d'augmenter la densité des nanofils sur les électrodes et donc leur capacité. La densité des nanofils peut encore être améliorée en les faisant poussés dans un template d'alumine. Des tests préliminaires ont été réalisés avec de telles électrodes sont présentés en annexe 4.

2) Longueur

L'influence de la longueur a seulement été étudiée pour des nanofils fortement dopés n. $R(i-\mu\text{m NFs}/5\mu\text{m-NFs})$ est le rapport entre la capacité de l'électrode étudiée (avec des nanofils de longueur $i \mu\text{m}$) et celle de l'électrode avec des nanofils de $5\mu\text{m}$ obtenus à partir du même type de catalyseur d'or. Il permet de quantifier l'effet de l'augmentation de la longueur sur la capacité des électrodes.

Quelque soit le catalyseur utilisé (colloïdes ou film mince) lors de la croissance, la largeur des courbes de voltampérométrie cyclique augmente avec la longueur des nanofils (Figure IV- 24). En effet, la capacité de l'électrode augmente avec la longueur des nanofils.

^{vi} NFs=Nanofils

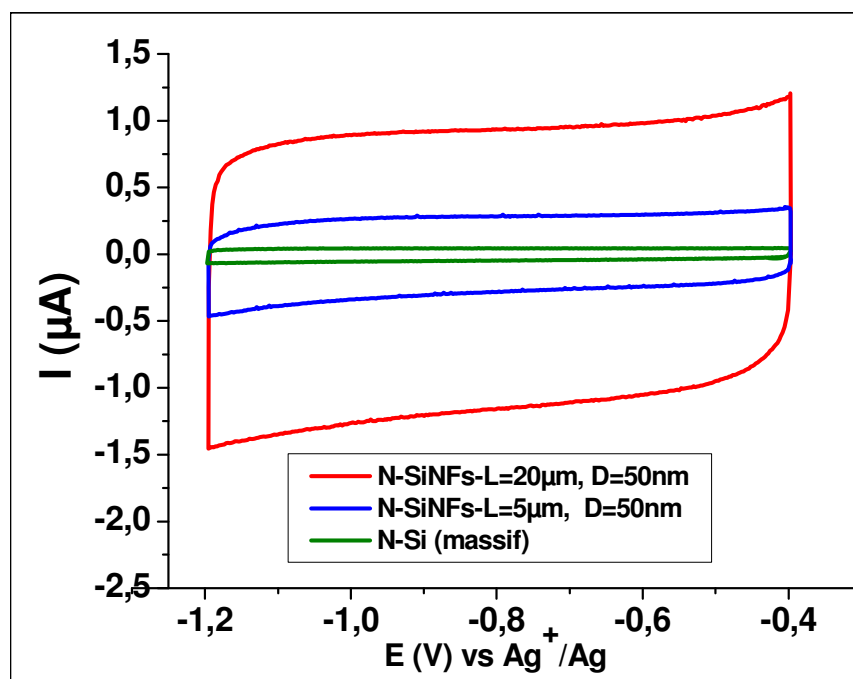


Figure IV- 24: Influence de la longueur des nanofils pour des électrodes en silicium nanostructuré fortement dopées n dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à 100 mV.s^{-1} .

L'augmentation de la longueur n'a pas la même influence sur la capacité des électrodes suivant l'électrolyte utilisé.

Comme indiqué dans le Tableau IV- 15, dans le cas de l'électrolyte organique, cette augmentation est proportionnelle à celle de la longueur des nanofils pour une catalyse par un film mince d'or de 1 nm ou par colloïdes d'or de 50 nm ou 100 nm de diamètres. La capacité augmente de $26 \mu\text{F.cm}^{-2}$ à $105 \mu\text{F.cm}^{-2}$ quand la longueur augmente de 5 μm à 20 μm pour les nanofils de 50 nm de diamètre. De même, pour ceux de 100 nm de diamètre, la capacité augmente de $23 \mu\text{F.cm}^{-2}$ à $88 \mu\text{F.cm}^{-2}$ pour la même augmentation de longueur. Pour les électrodes d1, elle augmente de $121 \mu\text{F.cm}^{-2}$ à $215 \mu\text{F.cm}^{-2}$ quand la longueur de 10 μm à 20 μm . La proportionnalité entre l'augmentation de la longueur et celle de la capacité n'est pas aussi évidente dans le cas des électrodes d3 (catalyse via un film mince de 3 nm). Quand la longueur augmente de 10 à 20 μm , la capacité augmente proportionnellement (de $161 \mu\text{F.cm}^{-2}$ à $330 \mu\text{F.cm}^{-2}$). Cependant, quand la longueur est augmentée de 5 μm à 50 μm , la capacité augmente seulement de 4,2 fois au lieu de 10. Le réseau de nanofils de silicium doit être si dense que l'électrolyte a du mal à y pénétrer jusqu'au substrat et à mouiller toute la surface développée aux électrodes. En effet, la capacité C_u (en fonction de la longueur des nanofils) diminue avec la longueur des nanofils obtenus à partir d'un film mince d'or mais pas pour ceux obtenus à partir de colloïdes d'or qui sont moins denses. Ce phénomène a aussi été observé dans le cas de carbone activé¹⁰: la capacité surfacique augmente avec l'épaisseur de l'électrode mais la capacité volumique diminue. Ceci pourrait être vérifié avec des mesures de mouillabilité des électrodes. La petite différence de capacité observée entre les électrodes avec des nanofils de 100 nm et de 50 nm de diamètres peut être attribuée à la différence

de leur densité. L'augmentation de la longueur des nanofils augmente la capacité de l'électrode mais pas toujours proportionnellement.

Tableau IV- 15: Valeurs des capacités obtenues sur des électrodes avec des nanofils de silicium fortement dopées n avec différents diamètres et différentes longueurs dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

Diamètre (nm)	Longueur (μm)	5	10	20	50
50	Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2 \text{ geom}}$)	26	54	105	-
	Csd ($\mu\text{F.cm}^{-2 \text{ dev}}$)	9,9	12,7	14,0	-
	Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}^L$)	5,2	5,4	5,3	-
	R (NFs/massif)	4,7	9,8	19,1	-
	Rc	1,7	2,1	2,3	-
	R (i-μm NFs/5μm NFs))	1	2,1	4,0	-
100	Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2 \text{ geom}}$)	23	35	88	-
	Csd ($\mu\text{F.cm}^{-2 \text{ dev}}$)	12,7	13,3	20,0	-
	Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}^L$)	4,6	3,5	4,2	-
	R (NFs/massif)	4,2	6,4	16	-
	Rc	2,1	2,2	3,3	-
	R (i-μm NFs/5μm NFs))	1	1,5	3,8	-
D3 (20-200 nm)	Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2 \text{ geom}}$)	106	161	330	440
	Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}^L$)	21,2	16,1	16,5	8,8
	R (NFs/massif)	19,3	29,3	60	80
	R (i-μm NFs/5μm NFs))	1	1,5	3,1	4,2
D1 (20-800 nm)	Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2 \text{ geom}}$)	-	121	215	-
	Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}^L$)	-	12,1	10,8	-
	R (NFs/massif)	-	22	39,1	-
	R (i-μm NFs/5μm NFs))	-	1	1,8	-

Comme indiqué dans le Tableau IV-16, dans le cas du liquide ionique, cette augmentation n'est proportionnelle à celle de la longueur des nanofils que pour une catalyse par un film mince d'or de 1 nm. La capacité augmente de $170 \mu\text{F.cm}^{-2}$ à $322 \mu\text{F.cm}^{-2}$ quand la longueur augmente de 27 μm à 50 μm . Dans le cas d'une catalyse par des colloïdes d'or, l'augmentation de la capacité n'est proportionnelle à celle de la longueur des nanofils que jusqu'à une longueur de 10 μm . Quand les nanofils sont trop longs, le liquide ionique, plus visqueux que l'électrolyte organique, doit avoir du mal à pénétrer jusqu'au substrat.

Tableau IV- 16: Valeurs des capacités obtenues sur des électrodes avec des nanofils de silicium fortement dopées n avec différents diamètres et différentes longueurs dans l'électrolyte EMI-TFSI.

Diamètre (nm)	Longueur (μm)	5	10	20	27	50
50	Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2 \text{ geom}}$)	29	47	65	-	-
	Csd ($\mu\text{F.cm}^{-2 \text{ dev}}$)	11,1	10,9	8,5	-	-
	Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{\text{L}}$)	5,8	4,7	3,3	-	-
	R (NFs/massif)	5,3	8,5	11,8	-	-
	Rc	2,0	2,0	1,6	-	-
	R (i-μm NFs/5μm NFs))		1,6	2,2	-	-
100	Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2 \text{ geom}}$)	24	40	61	-	-
	Csd ($\mu\text{F.cm}^{-2 \text{ dev}}$)	13,2	15,2	13,8	-	-
	Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{\text{L}}$)	4,8	4,0	3,1	-	-
	R (NFs/massif)	4,4	7,3	11,1	-	-
	Rc	2,4	2,8	2,5	-	-
	R (i-μm NFs/5μm NFs))		1,7	2,5	-	-
D3 (20-200 nm)	Cs ($\mu\text{F.cm}^{-2 \text{ geom}}$)	-	-	-	170	322
	Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{\text{L}}$)	-	-	-	6,3	6,4
	R (NFs/massif)	-	-	-	30,9	58,5
	R (i-μm NFs/5μm NFs))	-	-	-		1,9

3) Diamètre

Les images MEB après les analyses électrochimiques indiquent que les nanofils avec un diamètre supérieur à 10 nm résistent mécaniquement aux analyses électrochimiques (Figure IV- 25).

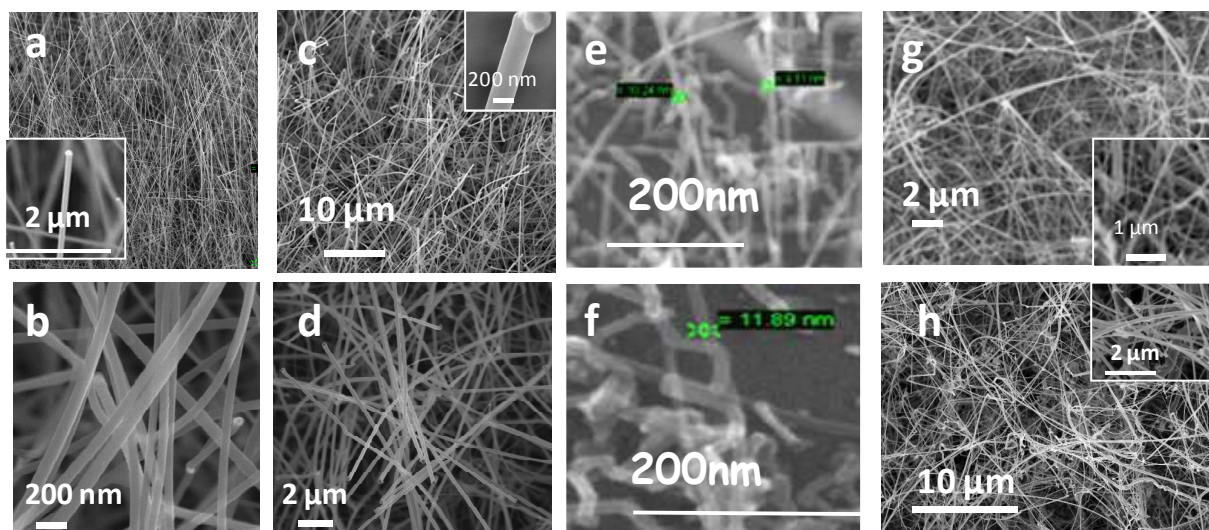


Figure IV- 25: Images MEB à 45° de nanofils fortement dopés (a-c-e-g) avant et (b-d-f-h) après les analyses électrochimiques dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. (a-b) ($\text{Ø}=50$ nm, $L=20$ μm), (c-d) ($\text{Ø}=200$ nm, $L=20$ μm), (e-f) ($\text{Ø}=10$ nm, $L=1$ μm) et (g-h) ($\text{Ø}=20-200$ nm, $L=50$ μm, catalyse via un film mince de 4 nm).

Rc, le rapport entre l'augmentation de la capacité sur l'électrode et la valeur de la surface développée estimée, a été calculée pour essayer d'évaluer l'influence de la nanostructuration sur la capacité de double couche électrochimique. Ceci n'a été fait que pour les nanofils obtenus à partir des colloïdes car la surface développée sur les électrodes obtenues à partir de films minces d'or n'est pas déterminée assez précisément pour obtenir des résultats ayant du sens. Ce rapport est reporté dans le Tableau IV- 15, le Tableau IV-16 et le Tableau IV-17.

Tableau IV- 17: Valeurs des capacités obtenues sur des électrodes avec des nanofils de silicium fortement dopés n de 200 nm de diamètre et différentes longueurs dans l'électrolyte NEt₄BF₄ (1M), PC.

Longueur (μm)	19	29	35	50
Cs(μF.cm ^{-2 geom})	18	41	60	80
Csd(μF.cm ^{-2 dev})	3,5	5,5	7,0	6,6
Cu(μF.cm ⁻² .μm ^L)	0,9	1,4	1,7	1,6
R(NFs/massif)	3,3	7,5	10,9	13,3
Rc	0,6	0,9	1,1	1,1
R(i-μm NFs/19 μm NFs))	1	2,3	3,3	4,4

Pour les nanofils fortement dopés, ce dernier est supérieur à 1 pour des nanofils de diamètres 50 nm et 100 nm dans les deux électrolytes étudiés et est presque égal à 1 pour les nanofils de 200 nm de diamètre. La nanostructuration doit conduire à une meilleure répartition du champ électrique dans l'électrolyte. Les nanofils de 200 nm de diamètre se comportent comme du silicium massif. Quand le dopage des nanofils diminue, le rapport Rc diminue (Tableau IV- 10 et Tableau IV- 11). L'effet de la nanostructuration est moindre à cause des pertes induites par la résistivité élevée des nanofils. Le champ électrique autour des nanofils doit être moins important. Une petite différence entre les électrodes dopées p et n est observée. Elle peut être due à la différence de nature des dopants du silicium, des porteurs majoritaires et être relié au pic inattendu observé sur les courbes de voltampérométrie cyclique pour des vitesses de balayage rapides. Utiliser des nanofils fortement dopés ayant des diamètres inférieurs à 200 nm permet donc d'atteindre des capacités supérieures pour des surfaces développées identiques. Ainsi, pour des nanofils longs de 20μm, la capacité par unité de surface développée (Csd) est respectivement de 3,5 μF.cm⁻², 8,5 μF.cm⁻² et 13,8 μF.cm⁻² pour des nanofils de 200 nm, 50 nm et 100 nm (Tableau IV- 16 et Tableau IV- 17).

E) Influence de l'électrolyte

Comme mentionné lors de l'étude des électrodes en silicium massif, l'utilisation des électrolytes EMI-TFSI et EMI-TFSI (1M), PC permet d'augmenter la fenêtre de stabilité du système, tout en conservant un comportement capacitif quasi-idéal (Figure IV- 26).

Les électrodes avec différents types de nanofils fortement dopés n ($\varnothing=50\text{nm}$, $L=10\mu\text{m}$ et $\varnothing=20\text{-}200\text{nm}$, $L=50\mu\text{m}$) ont été caractérisées dans les trois électrolytes. Les résultats obtenus dans les électrolytes NET_4BF_4 (1M), PC et EMI-TFSI sont exposés dans les paragraphes précédents et ceux obtenus dans l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC en Figure IV- 26. Les courbes de voltampérométries cycliques aux différentes vitesses de scan sont rectangulaires et les diagrammes de Nyquist sont quasi-verticaux. L'inclinaison observée peut être due à une multiplicité des constantes de temps de phénomènes impliqués lors de la charge de l'électrode. Celle-ci peut être due à l'inhomogénéité des diamètres des nanofils présents sur l'électrode et accentuée par leur longueur.

Les électrodes avec des nanofils de silicium ont donc un comportement capacitif quasi-idéal dans les trois électrolytes étudiés.

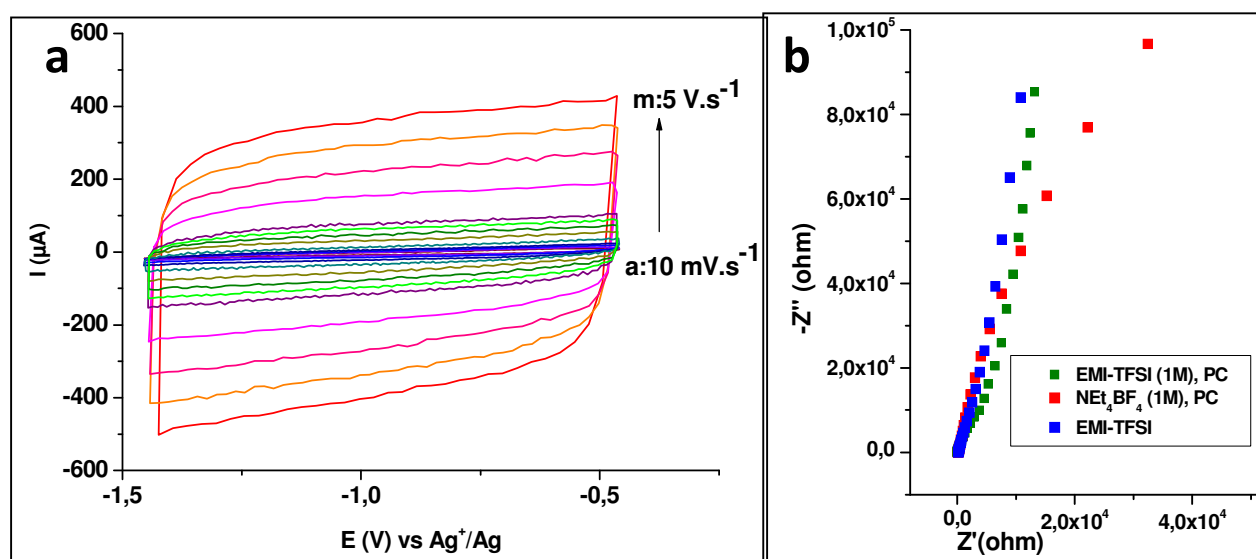


Figure IV- 26 : Caractérisation électrochimique de l'électrode avec des nanofils de silicium fortement dopés n ($\varnothing=20\text{-}200\text{nm}$, $L=50\mu\text{m}$) dans l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage. (Vitesses de balayage: a: 10 mV.s^{-1} , b: 20 mV.s^{-1} , c: 50 mV.s^{-1} , d: 100 mV.s^{-1} , e: 200 mV.s^{-1} , f: 400 mV.s^{-1} , g: 600 mV.s^{-1} , h: 800 mV.s^{-1} , i: 1 V.s^{-1} , j: 2 V.s^{-1} , k: 3 V.s^{-1} , l: 4 V.s^{-1} , m: 5 V.s^{-1}). (b) Diagrammes de Nyquist à -1V vs Ag^+/Ag dans les différents électrolytes.

Les électrodes ont des capacités similaires (environ $50\text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$) dans les différents électrolytes tant que les nanofils sont courts (Tableau IV- 18). Au contraire, l'effet de l'électrolyte est plus visible quand les nanofils sont plus longs et plus denses. Les électrodes avec des nanofils fortement dopés longs de $50\text{ }\mu\text{m}$ obtenus par une catalyse via un film mince d'or de 4 nm ont une capacité de $440\text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$ dans l'électrolyte organique, de $430\text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$ et seulement de $322\text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$ dans le liquide ionique. Ces différences sont dues à la différence de viscosité des électrolytes. L'augmentation de la densité des nanofils et de leur longueur conduit à un réseau de nanofils moins accessible. L'effet de la viscosité de l'électrolyte sur la capacité est donc plus important.

Tableau IV- 18: Valeurs des capacités obtenues sur des électrodes avec des nanofils de silicium fortement dopés n de différents diamètres et différentes longueurs dans les trois électrolytes utilisés.

Nanofils	Electrolyte	NEt ₄ BF ₄ , PC	EMI-TFSI, PC	EMI-TFSI
($\varnothing=50\text{nm}$, L=10 μm)	Cs- $\mu\text{F.cm}^{-2}$	54	49	47
($\varnothing=20\text{-}200\text{nm}$, L=50 μm)	Cs- $\mu\text{F.cm}^{-2}$	440	430	322

L'utilisation de l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC est donc un bon compromis entre augmentation de la fenêtre électrochimique et faible diminution de la capacité.

Conclusion II

Le catalyseur d'or présent en haut des nanofils à la fin de la croissance a une influence négligeable sur le comportement des électrodes et leur capacité. Il est donc conservé en haut des nanofils.

Seules les électrodes avec des nanofils fortement dopés ont un comportement capacitif quasi-idéal. Lorsque les nanofils sont fortement dopés, le type de dopage (p ou n) a peu d'influence sur les caractéristiques électrochimiques des électrodes et leur capacité. La différence du type de dopage n'est visible qu'avec un faible taux. En effet, un pic apparaît sur les courbes de voltampérométrie cyclique à vitesse de balayage élevé pour des électrodes faiblement dopées p ou non-dopées. Il est relié au potentiel de bande plate des électrodes qui dépend du type et du taux de dopage utilisé.

La capacité des électrodes est améliorée grâce à leur nanostructuration. Elle augmente avec la longueur et la densité des nanofils. En général, elle y est proportionnelle dans l'électrolyte NEt₄BF₄ (1M), PC et mais pas dans l'électrolyte EMI-TFSI (sauf pour des nanostructures de longueur inférieure à 10 μm). Une plus grande densité de nanofils est obtenue quand leur croissance est catalysée par un film mince d'or de 4 nm. Des diamètres inférieurs à 200 nm permettent d'atteindre des capacités supérieures pour une même surface développée.

L'utilisation du liquide ionique EMI-TFSI permet d'augmenter la fenêtre de stabilité du système étudié (de 1V dans l'électrolyte organique à 2V dans le liquide ionique). Les capacités des électrodes sont inférieures à celles atteintes dans l'électrolyte organique. Toutefois, l'utilisation de l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC est donc un bon compromis entre augmentation de la fenêtre électrochimique et faible diminution de la capacité.

En combinant toutes ces observations, une capacité de 440 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ a été obtenue avec une électrode avec des nanofils de 50 μm de long, de 20-200 nm de diamètres obtenus via une catalyse par un film mince d'or de 4 nm. Cette capacité est meilleure que celle des électrodes en silicium poreux¹¹ et avec des nanofils de SiC¹² mais reste encore inférieure à celles des autres électrodes à base de silicium décrites dans la littérature^{13,14,15,16,17,18}(Tableau I-6-Chapitre I). Ces résultats serviront de base à la modélisation du comportement électrochimique des électrodes. Celle-ci

permettra de prévoir de manière plus précise la capacité d'une électrode en fonction des paramètres des nanofils (diamètre, longueur, densité, dopage) et de l'électrolyte utilisé.

La surface des électrodes a été améliorée grâce à la croissance de nano-arbres de silicium. Leur caractérisation électrochimique est présentée au paragraphe suivant (III).

III) Caractérisation électrochimique des électrodes avec des nano-arbres de silicium

La caractérisation électrochimique des électrodes avec des nano-arbres a seulement été réalisée dans l'électrolyte organique NEt_4BF_4 (1M), PC.

A) Nano-arbres de silicium obtenus via deux croissances CVD

1) Comparaison des différentes électrodes obtenues

Les électrodes avec des nano-arbres de silicium présentent un comportement capacitif quasi-idéal (Figure IV-28), similaire à celui des électrodes avec les nanofils de silicium.

Comme décrit dans le chapitre IV-I, les électrodes en silicium nanostructuré stockent l'énergie dans la double couche électrochimique. Leurs performances (capacité et énergie) sont donc améliorées quand leur surface développée augmente. Comme on l'a vu précédemment au Chapitre IV-II, la capacité des électrodes augmente avec la densité des nanofils, c.a.d. le nombre de nanofils par unité de surface de substrat. Les électrodes avec les nanofils obtenus à partir d'un film mince d'or de 3 nm sont plus denses que ceux obtenus à partir de colloïdes (de 100 nm ou 200 nm). Leur capacité est environ 4,6 fois plus élevée que celle des électrodes avec les nanofils de 200nm et 3,5 plus élevée que celle des électrodes avec des nanofils de 100 nm.

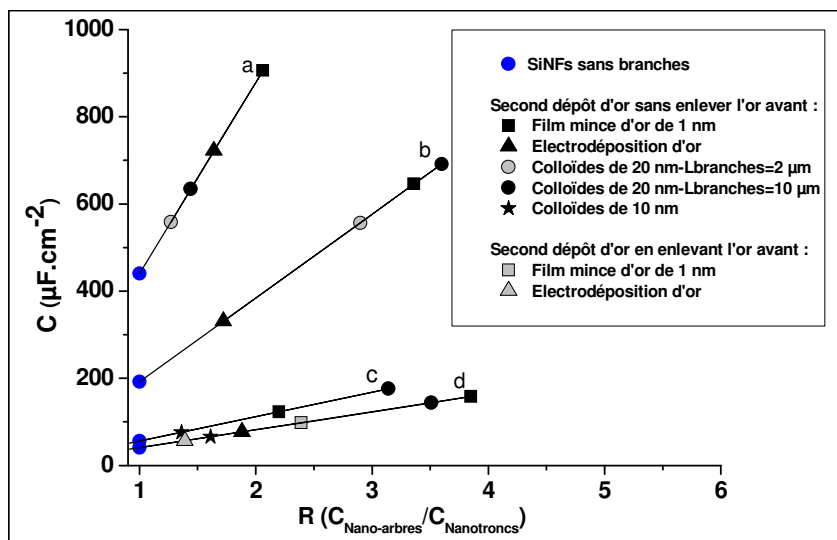


Figure IV- 27: Evolution de l'augmentation de la capacité des électrodes avec des nanofils et des nano-arbres de silicium en fonction du rapport de l'augmentation de la capacité entre les électrodes avec les troncs seuls et celles avec les branches. Les troncs sont (a) des nanofils de l'électrode d3-50 μm , (b) des nanofils de l'électrode d3-20 μm , (c) des nanofils de 100nm de diamètre et (d) des nanofils de 200 nm de diamètre et de 20 μm de long.

L'ajout de branches sur les nanofils pour créer des nano-arbres permet d'augmenter la surface développée aux électrodes et donc d'augmenter leur capacité. Les valeurs de capacité de

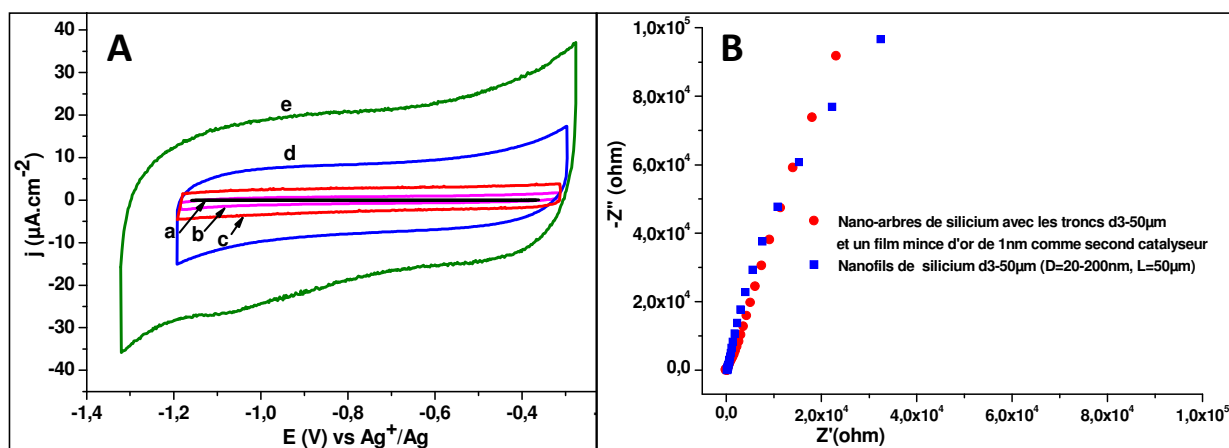
chaque électrode sont reportées Figure IV- 27 en fonction du rapport (R) par rapport à la capacité des électrodes avec les nanofils sans branches, c.a.d. ceux utilisés comme tronc. Quelque soit les combinaisons utilisées, toutes les électrodes avec des nano-arbres ont une meilleure capacité que celle avec les troncs (nanofils) correspondants. La capacité augmente avec la longueur des branches. Cependant, il n'y a pas de proportionnalité entre l'augmentation de la capacité et celle de la longueur des branches. La capacité est seulement 1,3 fois plus élevée pour des branches 5 fois plus longues. La meilleure augmentation de capacité, c.a.d. environ 3,8 fois celle de l'électrode avec les troncs (nanofils) correspondants, a été obtenue lors de l'utilisation de nanofils de 200 nm de diamètre et 20 μm de longueur comme troncs et d'un film mince d'or de 1 nm comme second catalyseur. En effet, dans ce cas, de nombreux nouveaux nanofils ont poussés entre les troncs en plus des branches, menant à une surface développée supérieure.

Plus les branches des nano-arbres sont nombreuses, meilleure est la capacité de l'électrode. Les nano-arbres faiblement branchés sont obtenus par le même procédé que les nano-arbres hyperbranchés en enlevant l'or en haut des nanofils avant le second dépôt d'or (Figure II-52). La capacité de telles électrodes est inférieure à celle des électrodes hyperbranchées, de 38 % et de 25 % respectivement lors de l'utilisation d'un film mince de 1 nm et de l'or électrodéposé comme second catalyseur. Le dépôt du second catalyseur par évaporation ou électrodéposition permet d'obtenir des nano-arbres plus branchés que lors de l'utilisation du dépôt de colloïdes et donc des capacités plus élevées. La capacité de l'électrode a été améliorée jusqu'à 900 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ en utilisant les nanofils d3-50 μm comme troncs et un film mince d'or de 1 nm comme second catalyseur. C'est environ deux fois celle obtenue avec les nanofils (troncs) non-branchés (440 $\mu\text{F.cm}^{-2}$). Cette valeur est meilleure que celle des électrodes en silicium poreux¹³ et se rapproche de celle des électrodes avec des nanofils de silicium recouverts de SiC¹⁷.

Le procédé sélectionné pour la « production » des électrodes à caractériser en dispositifs micro-supercondensateur (chapitre V) est donc composé d'une croissance de nanofils longs de 50 μm à partir d'un film mince d'or de 4 nm, d'un second dépôt d'or par évaporation d'un film mince de 1 nm puis d'une croissance de branches longues de 2 μm .

2) Etudes des électrodes optimisées

Les courbes de voltampérométrie cyclique des électrodes à base de nano-arbres présentant les meilleures performances sont représentées (Figure IV-28). Elles ont une forme rectangulaire dans la fenêtre de potentiel [-1.2 V; -0.3 V] vs Ag^+/Ag . La courbe correspondant à l'électrode avec les nano-arbres denses et hyperbranchés est moins idéale que les autres. L'écart à l'idéalité est aussi visible sur le diagramme de Nyquist. Aux faibles fréquences, la courbe reste linéaire mais légèrement inclinée. Cette inclinaison peut aussi être due à la multiplicité des constantes de temps des phénomènes impliqués lors de la charge de l'électrode, provoquée par l'inhomogénéité des diamètres des nanostructures (troncs et branches) et accentuée par la densité leur réseau. De plus, l'imprégnation du réseau des nanostructures et la migration des ions doit être plus difficile à cause de leur densité élevée, ce qui entraîne une augmentation de la résistivité dans le système.



L'évolution linéaire du courant constant avec la vitesse de balayage pour les électrodes avec des nano-arbres et leurs troncs correspondants indique qu'aucune perte de capacité n'a lieu lors de l'utilisation d'une vitesse de balayage rapide.

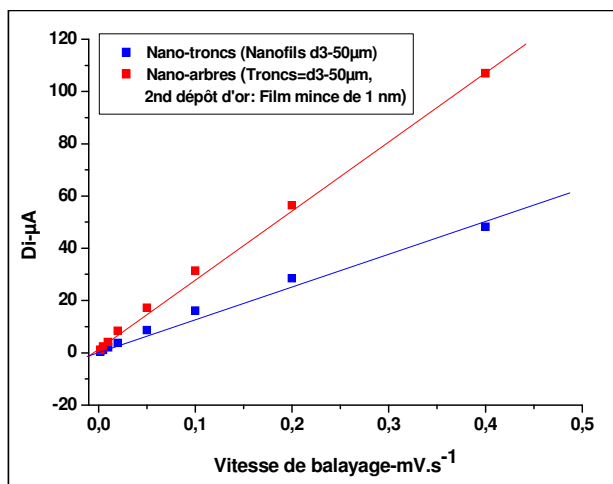


Figure IV- 29: Evolution de la différence du courant dans les courbes de voltampérométrie cyclique en fonction de la vitesse de balayage pour les électrodes avec les meilleurs nano-arbres et les troncs correspondants.

L'électrode avec les nano-arbres présentant les meilleures performances a été cyclée pendant 50 cycles. Le deuxième et le dernier cycle sont reportés à la Figure IV-30. L'intensité à l'intérieur de

la courbe (Δi) augmente pendant le cyclage. L'électrolyte ne doit pas avoir complètement imprégner le réseau de nanostructures au début de l'expérience et continue à le faire pendant le cyclage. Des tests de mouillabilité des électrodes pourraient confirmer cette hypothèse.

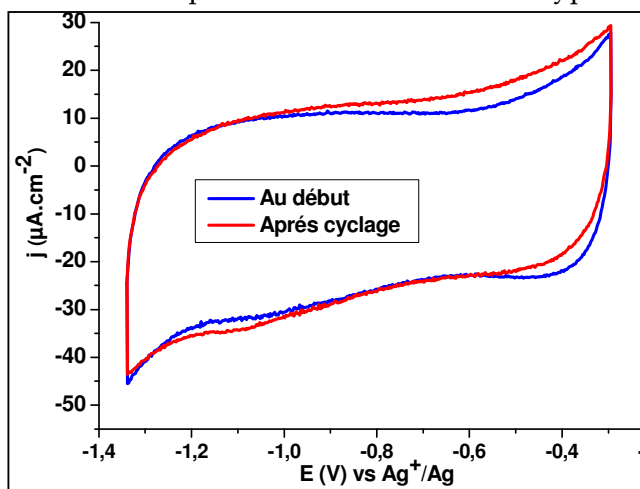


Figure IV- 30: Courbes de voltampérométrie cyclique à $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ de l'électrode avec des nano-arbres utilisant les nanofils d3-50 μm comme troncs et un film mince de 1nm comme second catalyseur d'or pour le 2nd et le 50^{ème} cycle.

Les nano-arbres sont stables dans la fenêtre de potentiel utilisée comme le montre les images MEB post-cyclages (Figure IV-31). Les branches restent attachées au tronc mais ne sont plus droites mais enroulées autour d'eux. Des tests de charge/décharge galvanostatique ont été réalisés pour confirmer cette stabilité au cyclage potentiellement prometteuse. Ces derniers seront présentés dans le Chapitre V.

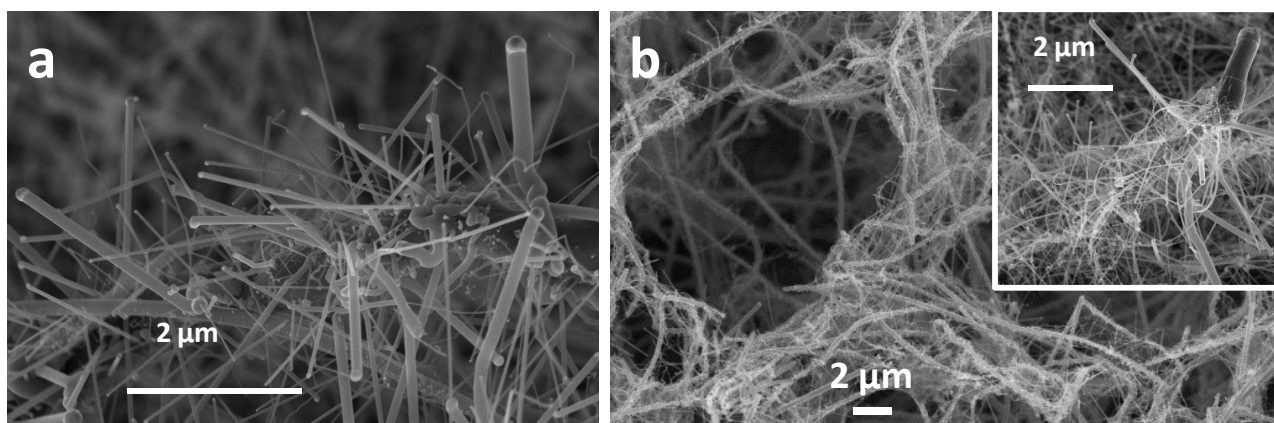


Figure IV- 31: Images MEB à 45° de l'électrode de silicium avec des nano-arbres utilisant les nanofils d3-50 μm comme troncs et un film mince de 1nm comme second catalyseur d'or. (a) avant les analyses électrochimiques et (b) après les analyses électrochimiques.

B) Nano-arbres de silicium obtenus via une croissance CVD

1) Comparaison des différentes électrodes élaborées

Comme les électrodes avec des nano-arbres obtenus via deux croissances CVD, celles avec des nano-arbres obtenus via une croissance CVD présentent un comportement capacitif quasi-idéal (Figure IV- 32), similaire à celui des électrodes avec les nanofils de silicium. Les valeurs de capacités obtenues pour chaque électrode sont reportées dans le Tableau IV- 19 et le Tableau IV- 20.

Les électrodes P0257-250 et P0257-251 obtenues en utilisant une pression partielle de silane élevée pendant la croissance des branches des nanofils présentent des capacités supérieures à celle obtenues avec un faible flux de silane (P0272-250 et P0272-251), respectivement $431 \mu\text{F.cm}^{-2}$ et $371 \mu\text{F.cm}^{-2}$ pour les premières et $310 \mu\text{F.cm}^{-2}$ et $288 \mu\text{F.cm}^{-2}$ pour les secondes. En effet, comme décrit au chapitre II, une pression partielle de silane élevée pendant la croissance des branches permet d'obtenir des nano-arbres avec des branches plus denses et plus longues. Les électrodes obtenues dans de telles conditions ont donc une surface développée plus importante que celles avec des nano-arbres avec des branches obtenues avec une faible pression partielle de silane. Parmi celles obtenues à 650°C (troncs de plus faibles diamètres), l'électrode P0257-250 est celle qui présente la plus grande capacité par unité de longueur des nanofils, même si les nano-arbres présents dessus ne sont pas les plus hyperbranchés.

Tableau IV- 19: Valeurs des capacités des électrodes avec des nano-arbres obtenues via une seule croissance CVD dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. L'étape de croissance des troncs est réalisée à 650°C .

Electrode	$L_{\text{nano}} (\mu\text{m})$	$C_s (\mu\text{F.cm}^{-2})^{\text{geom}}$	R (NFs/massif)	Cu ($\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}$)
P0221	25	493	89,6	19,7
P0216	30	454	82,5	15,1
P0227	25	446	81,1	17,8
P0234-231	20	428	77,8	21,4
P0222	25	418	76,0	16,7
P0226	30	338	61,5	11,3
P0240-238	15	293	53,3	19,5
P0257-250	12	431	78,4	35,9
P0272-250	13	310	56,4	23,8
P0257-251	17	371	67,5	21,8
P0272-251	18	288	52,4	16,0

Dans le cas des nano-arbres obtenus via une croissance à 700°C , l'électrode P0293 présente la capacité la plus élevée ($575 \mu\text{F.cm}^{-2}$) et par unités de longueur ($38,2 \mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}$). En effet, c'est aussi celle sur laquelle les nano-arbres ont la plus belle morphologie, c.a.d. nano-arbres denses, avec de nombreuses branches tout au long du tronc (Figure II-87). Cette valeur de capacité est inférieure à

celle obtenue pour des nano-arbres via deux croissances CVD mais ils sont plus courts. En extrapolant cette valeur de capacité à des nano-arbres de 50 μm , la capacité atteignable serait d'environ 2 mF.cm^{-2} , ce qui devient très compétitif vis-à-vis des résultats décrits dans la littérature (Chapitre I-Tableau I-6). La croissance de tels nano-arbres est encore en cours d'optimisation.

La capacité des électrodes avec des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 8 nm est supérieure à celle des électrodes avec des nano-arbres obtenus à partir d'un film mince d'or de 4 nm quand les nano-arbres sont courts (P0257-253). Les capacités sont respectivement égales à 377 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ et 336 $\mu\text{F.cm}^{-2}$. Quand les nano-arbres sont plus longs (P0284-273) (40 μm au lieu de 20 μm), les électrodes présentent une capacité similaire (environ 340 $\mu\text{F.cm}^{-2}$) pour les deux épaisseurs de catalyseur. Par ailleurs, cette valeur de capacité reste faible comparée à la longueur des nano-arbres obtenus. Ceci peut être du soit à une mauvaise imprégnation du réseau des nanostructures par l'électrolyte, soit à des branches trop petites comparées aux nano-arbres des autres électrodes. De nouvelles croissances doivent être réalisées afin d'améliorer les performances des électrodes avec des nano-arbres longs.

Tableau IV- 20: Valeurs des capacités des électrodes avec des nano-arbres obtenues via une seule croissance CVD dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. L'étape de croissance des troncs est réalisée à 700°C.

Electrode	$L_{\text{nano}} (\mu\text{m})$	$C_s (\mu\text{F.cm}^{-2} \text{geom})$	R (NFs/massif)	$C_u (\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1})$
P0257-248	15	570	103,6	38,2
P0257-246	15	494	89,8	32,9
P0284-279	42	471	85,6	11,2
P0283	60	440	80,0	7,3
P0234-232	25	398	72,4	15,9
P0284-281	17	191	34,7	11,2
P0278	35	341	62,0	9,7
P0279	12	264	48,0	22,0
P0257-253-d4	17	336	61,1	19,8
P0257-253-d8	23	377	68,5	16,4
P0284-273-d4	43	345	62,7	8,0
P0284-273-d8	43	342	62,2	8,0
P0293	15	575	104,5	38,3

Le procédé sélectionné pour la « production » des électrodes à caractériser en dispositifs micro-supercondensateur (Chapitre II) est donc celui de l'électrode P0293.

2) Caractéristiques de l'électrode optimisée avec des nano-arbres courts

Les courbes de voltampérométrie cyclique des électrodes avec les nano-arbres présentant les meilleures performances (P0293) ont une forme quasi-rectangulaire dans la fenêtre de potentiel [-1.5 V; -0.5 V] vs Ag^+/Ag (Figure IV- 32). Le diagramme de Nyquist de l'électrode avec les nano-arbres

présente un comportement capacitif moins idéal que celui de l'électrode avec les nano-troncs. Aux faibles fréquences, la courbe est encore linéaire mais inclinée. En effet, l'imprégnation du réseau des nanostructures doit être plus difficile à cause de leur densité élevée entraînant une augmentation de la résistivité dans le système. Cette inclinaison peut aussi être due à la multiplicité des constantes de temps des phénomènes impliqués lors de la charge de l'électrode, provoquée par l'inhomogénéité des diamètres des nanostructures (troncs et branches) et accentuée par la densité leur réseau.

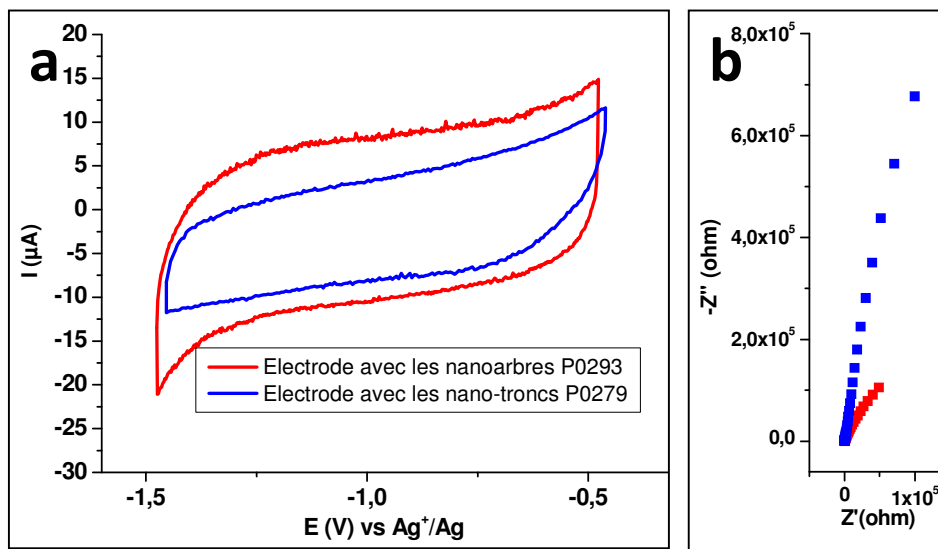


Figure IV- 32 : Comparaison des caractéristiques électrochimiques des électrodes nanostructurées avec des nano-arbres et les nano-troncs correspondant dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à 100 mV.s^{-1} . (b) Diagrammes de Nyquist à $-0,6 \text{ V vs } Ag^+/Ag$ pour les électrodes avec les nano-arbres et les troncs correspondants. Même légende pour les deux graphiques.

L'évolution de la différence de courant à l'intérieur des courbes de voltampérométrie cyclique (Δi) en fonction de la vitesse de balayage est linéaire pour les nano-troncs (Figure IV- 33). Aucune perte de capacité n'a lieu lors de l'utilisation d'une vitesse de balayage rapide. Pour les nano-arbres, elle est divisée en deux parties linéaires avant et après une vitesse de balayage de 400 mV.s^{-1} . Une perte de capacité a donc lieu entre les vitesses de balayage lentes (avant 400 mV.s^{-1}) et celles plus rapides (après 400 mV.s^{-1}). Toute la surface des nanostructures ne doit pas être accessible lors d'un cyclage rapide.

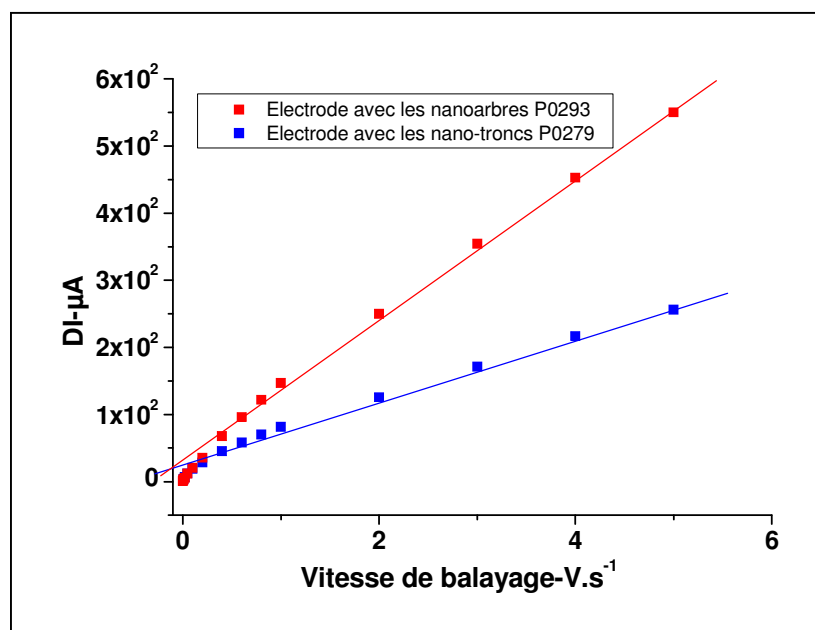


Figure IV- 33 : Evolution de la différence du courant dans les courbes de voltampérométrie cyclique en fonction de la vitesse de balayage pour les électrodes avec les meilleurs nano-arbres et les troncs correspondants.

L'électrode P0293 a été cyclée pendant 50 cycles. Comme précédemment, les courbes de voltampérométries cycliques s'élargissent au cours du cyclage (Figure IV- 34). L'électrolyte ne doit pas avoir complètement imprégné le réseau de nanostructures au début de l'expérience et continue à le faire pendant le cyclage. Des tests de mouillabilité des électrodes pourraient confirmer cette hypothèse.

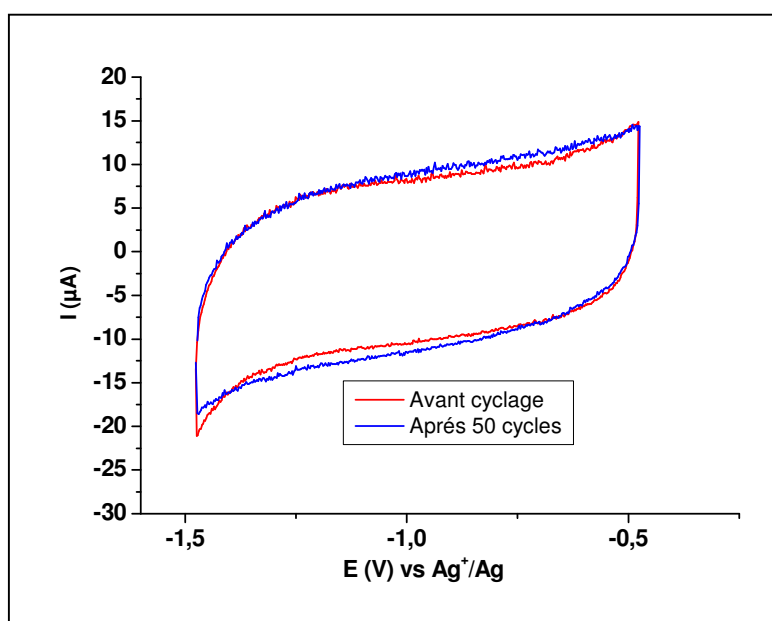


Figure IV- 34 : Courbes de voltampérométrie cyclique à 100 $mV.s^{-1}$ de l'électrode avec des nano-arbres P0293 pour le 2nd et le 50ème cycle.

Les nano-arbres sont stables dans la fenêtre de potentiel utilisée comme le montre les images MEB post-cyclages (Figure IV-35). Les branches sont toujours attachées au tronc mais ne sont plus droites mais enroulées autour d'eux. Des tests de charge/décharge galvanostatique ont été réalisés pour confirmer cette stabilité au cyclage prometteuse. Ces derniers seront présentés dans le chapitre V.

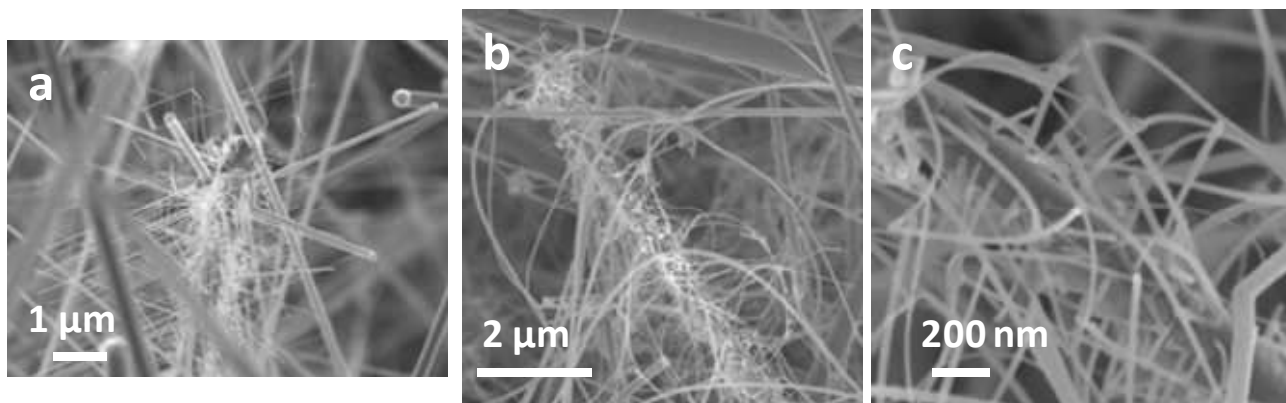


Figure IV- 35: Images MEB à 45° des nano-arbres P0257-248 (a) avant et (b) après les analyses électrochimiques.

3) Caractéristiques des électrodes avec des nano-arbres longs

Les courbes de voltampérométrie cyclique des électrodes avec les nano-arbres longs sont représentées Figure IV- 36 . Elles ont une forme rectangulaire dans la fenêtre de potentiel [-1.5 V; -0.5 V] vs Ag^+/Ag . Aux faibles fréquences, le diagramme de Nyquist est encore linéaire mais penché, ce qui indique la présence d'une résistance à l'interface électrode/électrolyte mais aussi une multiplicité des constantes de temps de phénomènes impliqués lors de la charge de l'électrode.

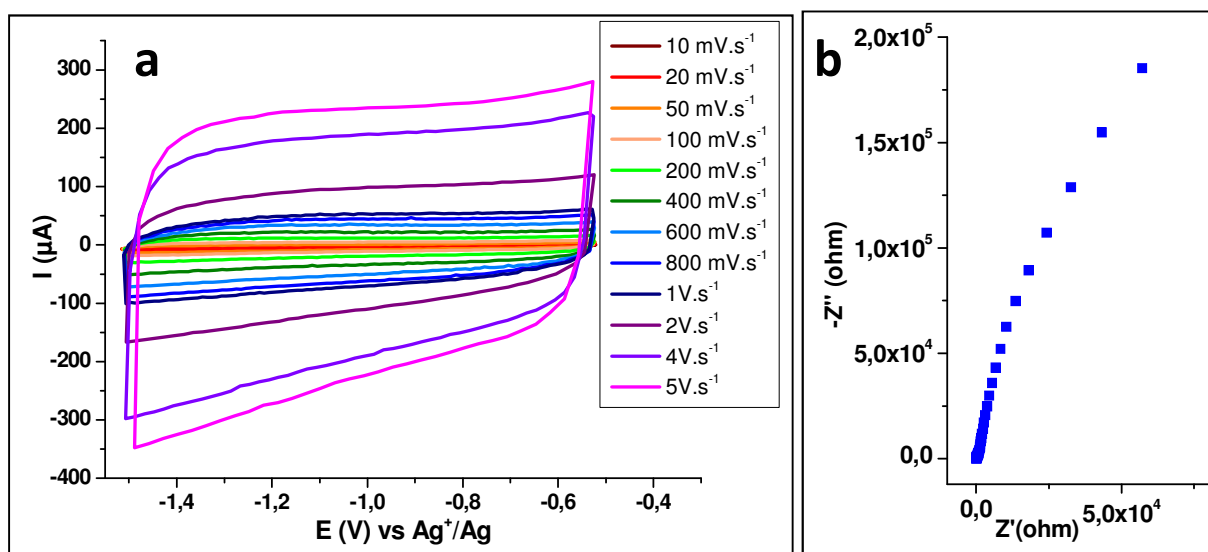


Figure IV- 36: Caractérisation électrochimique de l'électrode P0284-273-d4 (nano-arbres longs obtenus via une croissance CVD) dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à plusieurs vitesses de balayage (B) Diagrammes de Nyquist à -1 V vs Ag^+/Ag .

L'évolution du courant constant avec la vitesse de balayage pour ces électrodes est divisée en deux portions de droites (avant et après une vitesse de balayage de 600 mV.s^{-1}). Une petite perte de capacité a donc lieu entre les vitesses de balayage lentes et celles plus rapides. En effet, avec une vitesse de balayage plus élevée, les ions ont moins de temps pour s'accumuler sur toute la surface développée de l'électrode.

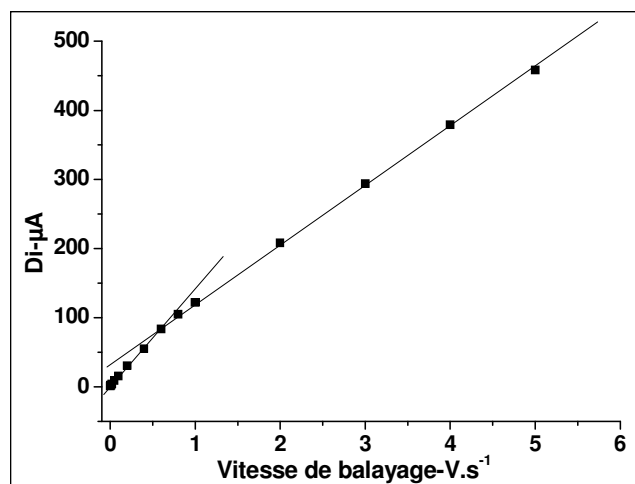


Figure IV- 37: Evolution de la différence du courant dans les courbes de voltampérométrie cyclique en fonction de la vitesse de balayage pour l'électrode P0284-273-d4 dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

L'électrode avec les nano-arbres présentant les meilleures performances a été cyclée pendant 50 cycles. La largeur des courbes de voltampérométrie cyclique diminue légèrement pendant le cyclage (Figure IV- 38).

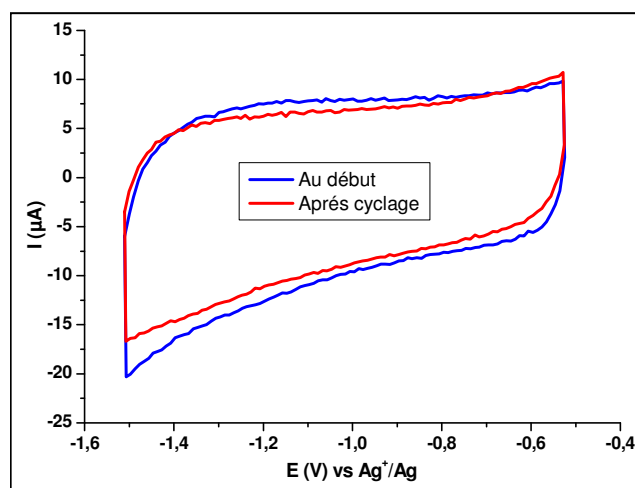


Figure IV- 38: Courbes de voltampérométrie cyclique à 20 mV.s^{-1} de l'électrode P0284-273-d4 dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M) pour le 2nd et le 50ème cycle.

Les nanostructures doivent être un peu modifiées pendant le cyclage. Toutefois, cela n'est pas flagrant sur les images MEB post-cyclage (Figure IV- 39). Les branches de gros diamètres sont toujours attachées au tronc. Les branches de la deuxième génération sont encore présentes mais

semblent moins denses et ne sont plus droites mais enroulées autour des troncs. Après l'optimisation de la croissance des nano-arbres longs, des tests de stabilité en cyclage galvanostatique seront réalisés pour confirmer cette stabilité au cyclage.

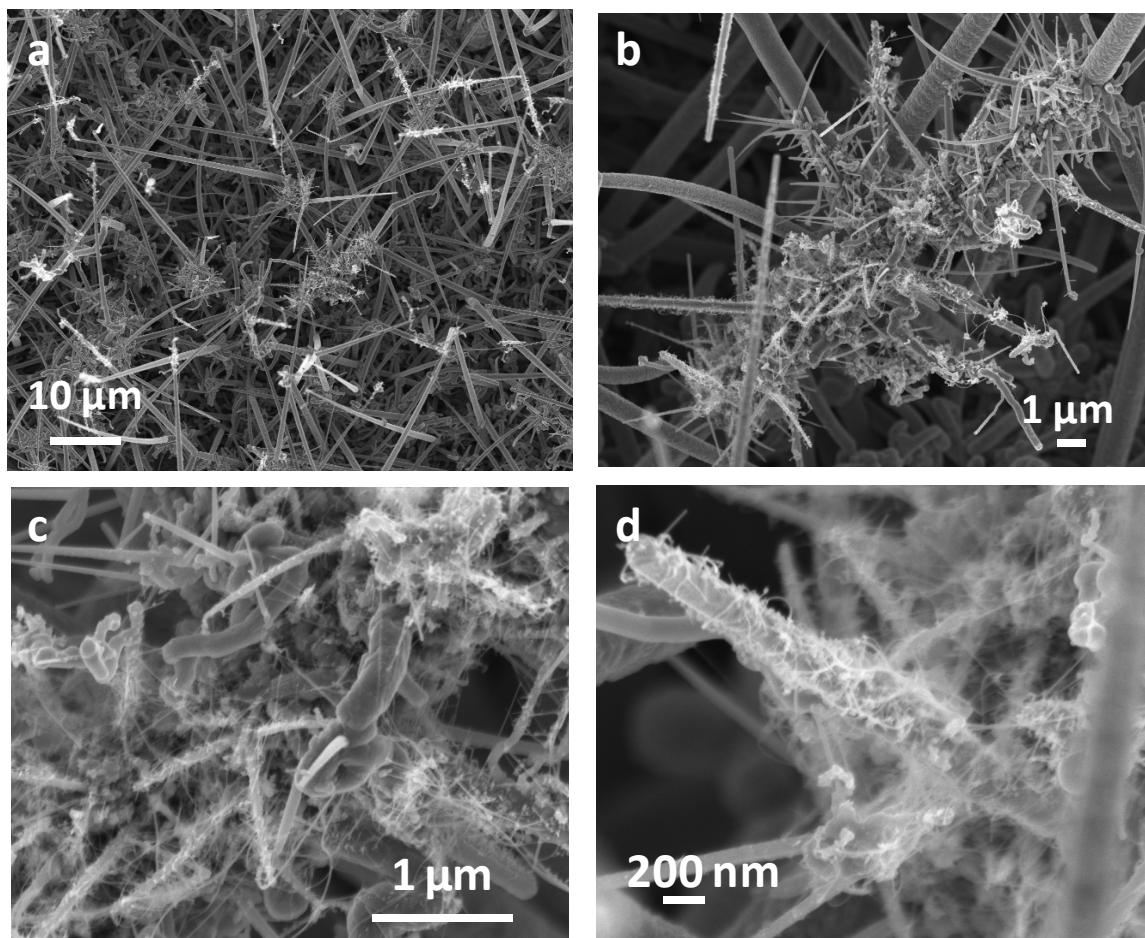


Figure IV- 39: Images MEB à 45° des nano-arbres P0284-273-d4 après les analyses électrochimiques.

Conclusion III

Quelque soit les nano-arbres présents sur les électrodes, les branches résistent mécaniquement au cyclage électrochimique. Elles ne sont plus droites mais enroulées autour des troncs.

Quelque soit la méthode de croissance utilisée, l'ajout des branches sur les nanofils de silicium permet d'augmenter la capacité des électrodes. Une capacité de $900 \mu\text{F.cm}^{-2}$ a été atteinte avec les nano-arbres obtenus via deux croissances CVD. Le procédé de croissance est composé d'une croissance de nanofils longs de $50\mu\text{m}$ à partir d'un film mince d'or de 4 nm , d'un second dépôt d'or par évaporation d'un film mince de 1 nm puis d'une croissance de branches longues de $2 \mu\text{m}$. Les électrodes P0293 avec des nano-arbres obtenus via une seule croissance CVD présente une capacité de $575 \mu\text{F.cm}^{-2}$ pour une longueur de $15 \mu\text{m}$ seulement. En extrapolant cette valeur à des nano-arbres de $50 \mu\text{m}$, la capacité atteignable serait d'environ 2 mF.cm^{-2} , ce qui devient très

compétitif vis-à-vis des résultats décrits dans la littérature (Chapitre I-Tableau I-6). Les électrodes obtenues lors des premiers tests de croissances de nano-arbres longs conduisent à des capacités décevantes. Les conditions de croissance de tels nano-arbres doivent donc être optimisées afin de les améliorer. D'autre part, des tests de mouillabilité devront être réalisés afin de vérifier que l'électrolyte pénètre dans tout le réseau des nano-arbres.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de mettre en avant l'importance de la couche d'oxyde natif et du dopage des électrodes pour avoir des électrodes capacitives stables dans les électrolytes étudiés. En effet, le silicium désoxydé s'oxyde en présence des électrolytes utilisés à cause de la présence d'eau résiduelle.

Les paramètres clés pour améliorer la capacité des électrodes ont été identifiés : dopage, longueur, densité et présence de branches sur les nanofils. Le catalyseur d'or présent en haut des nanofils à la fin de la croissance a une influence négligeable sur le comportement des électrodes et leur capacité, il y est donc conservé. Le silicium fortement dopé p ou n présente un comportement capacitif quasi-idéal et de meilleures capacités que le silicium faiblement dopé. Pour des électrodes fortement dopées, le type de dopage a peu d'influence sur les caractérisations électrochimiques et les capacités des électrodes. La densité des nanofils, et donc la capacité, est supérieure dans le cas de croissances à partir d'or évaporé.

La nanostructuration permet d'améliorer la capacité des électrodes. Celle-ci a été augmentée de $5\mu\text{F.cm}^{-2}$ (silicium massif) jusqu'à $440\mu\text{F.cm}^{-2}$ dans le cas des nanofils ($L=50\mu\text{m}$, $\varnothing=20\text{-}200\text{nm}$, catalyseur : film mince d'or de 4 nm), $900\mu\text{F.cm}^{-2}$ dans le cas des nano-arbres obtenus via deux croissances CVD séparées par un second dépôt d'or par évaporation ($L=50\mu\text{m}$) et jusqu'à $575\mu\text{F.cm}^{-2}$ dans le cas des nano-arbres obtenus via une croissance CVD ($L=15\mu\text{m}$). En extrapolant cette dernière valeur à des nano-arbres de $50\mu\text{m}$, la capacité atteignable serait d'environ 2mF.cm^{-2} , ce qui devient très compétitif vis-à-vis des résultats décrits dans la littérature ($C\approx 1,7\text{mF.cm}^{-2}$ dans le cas des nanofils de silicium recouvert de SiC^{17}). La croissance des nano-arbres fortement dopés, denses, longs, hyperbranchés et avec plusieurs générations de branches est en cours d'optimisation. D'autre part, des tests de mouillabilité vont être réalisés afin de vérifier que l'électrolyte imprègne bien tout le réseau des nano-arbres.

Parmi les électrolytes testés, EMI-TFSI (1M), PC présente donc un bon compromis entre augmentation de la fenêtre électrochimique et faible diminution de la capacité.

Dans le chapitre suivant, les performances de micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium nanostructurées (Energie, Puissance, Tension maximale, Stabilité) ont été évaluées.

Références du chapitre IV

- ¹ Zhang, X. Gregory, *Electrochemistry of silicon and its oxide*, KLUWER ACA. (2001).
- ² M. Chemla, S. Durand-Vidal, S. Zanna, S. Petitdidier, D. Levy, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3545.
- ³ M. Chemla, J. F. Dufrêche, I. Darolles, F. Rouelle, D. Devilliers, S. Petitdidier, D. Lévy, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 665.
- ⁴ M. Chemla, V. Bertagna, R. Erre, F. Rouelle, S. Petitdidier, D. Levy, *Applied Surface Science*, 227 (2004) 193.
- ⁵ V. Bertagna, R. Erre, F. Rouelle, D. Lévy, S. Petitdidier, M. Chemla, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 5 (2001) 306.
- ⁶ V. Bertagna, R. Erre, F. Rouelle, M. Chemla, S. Petitdidier, D. Levy, *Electrochimica Acta*, 47 (2001) 129.
- ⁷ J.N. Chazalviel, T. Truong, *JACS*, 103 (1981) 7447.
- ⁸ S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 123 (1981) 121.
- ⁹ M.J. Madou, B.H. Loo, K.W. Frese, S.R. Morrison, *Surface Science*, 108 (1981) 135.
- ¹⁰ M. Brunet, D. Pech, *Micro-supercondensateurs : enjeux technologiques et applications*, *Techniques de l'ingénieur*, RE210LAB, 2012.
- ¹¹ S. Rowlands, R. Latham, *Ionics*, 5, (1999) 144.
- ¹² J. P. Alper, M. S. Kim, M. Vincent, B. Hsia, V. Radmilovic, C. Carraro, R. Maboudian, *Journal of Power Sources*, 230 (2013) 298.
- ¹³ S. Desplombain, G. Gautier, J. Semai, L. Ventura, M. Roy, *Physica Status Solidi (C)*, 4 (2007) 2180.
- ¹⁴ J. W. Choi, J. McDonough, S. Jeong, J. S. Yoo, C. K. Chan, Y. Cui, *Nano letters*, 10 (2010) 1409.
- ¹⁵ F. Lu, M. Qiu, X. Qi, L. Yang, J. Yin, G. Hao, X. Feng, J. Li, J. Zhong, *Applied Physics A*, 104 (2011) 545.
- ¹⁶ B. Tao, J. Zhang, F. Miao, S. Hui, L. Wan, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 5258.
- ¹⁷ J. P. Alper, M. Vincent, C. Carraro, R. Maboudian, *Applied Physics Letters*, 100 (2012) 163901.
- ¹⁸ M. Vincent, M. S. Kim, C. Carraro, R. Maboudian, *Biomolecular Engineering* (2012) 39.

Chapitre VI

Vers l'amélioration des performances des micro-supercondensateurs en silicium nanostructuré

I) Amélioration de la préparation de surface

- 1) Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde
 - a) Choix du procédé de dépôt
 - b) Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde
- 2) Préparation de surface avec Si_3N_4
- 3) Effet du passage à "l' ozone cleaner"
 - a) Effet sur les caractéristiques des électrodes
 - b) Effet sur les performances des dispositifs

II) Nouvelles architectures de dispositifs

- 1) Dispositifs "cuvette"
 - a) En creusant le silicium
 - b) En utilisant un « espaceur » entre les électrodes
- 2) Dispositifs interdigités
 - a) Choix des paramètres du dispositif
 - b) Choix du collecteur de courant

III) Intégrabilité de tels dispositifs dans les circuits intégrés de micro-électronique

- 1) Architecture d'un circuit intégré
 - a) Le front-end : Zone des transistors
 - b) Le back-end : zone froide
 - c) Augmentation du nombre de fonctionnalités sur les puces
- 2) Contraintes concernant la croissance des nanostructures de silicium
 - a) La température de croissance
 - b) Le catalyseur de croissance
 - c) Méthodes d'obtention des nanofils alternatives
- 3) Contraintes concernant l'électrolyte

I) Amélioration de la préparation de surface

La caractérisation des électrodes en silicium nanostructuré (chapitre...) et des micro-supercondensateurs (chapitre...) a mis en évidence l'importance de la préparation de surface des électrodes.

1) Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde

a) Choix du procédé de dépôt

L'oxyde natif est le plus simple à déposer sur les nanostructures. Toutefois, il présente de nombreux défauts et est peu compact. La qualité de la couche d'oxyde présente sur les électrodes peut être améliorée en la fabriquant par d'autres méthodes (PE-CVD, oxydation chimique, oxydation thermique...).

L'oxydation thermique du silicium est réalisée à des températures élevées ($> 800^{\circ}\text{C}$) auxquelles les dopants présents dans le silicium diffusent. Le dopage des nanostructures, indispensable à l'obtention d'un comportement capacitif quasi-idéal, sera donc détérioré.

L'oxydation chimique se réalise dans des solutions à base d'acide et d'eau oxygénée. Lors du trempage dans de telles solutions, les nanofils s'agglomèrent à leur sommet, ce qui entraîne une perte de surface et donc de capacité des électrodes.

Le dépôt par PE-CVD ne présente aucun de ces défauts et permet de déposer des couches d'oxyde sur les nanostructures de manière conforme. C'est donc la méthode la plus adaptée à nos échantillons. Seul défaut : l'épaisseur minimale pouvant être déposée est d'environ 5nm.

b) Influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde

Des électrodes en silicium massif fortement dopées n recouvertes d'une couche de SiO_2 de différentes épaisseurs ont été caractérisées dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC pour déterminer son influence sur le comportement et la capacité des électrodes. La couche de SiO_2 est déposée par PE-CVD (Plasma Enhanced CVD) après lavage et désoxydation des substrats de silicium. Les épaisseurs déposées sont contrôlées par ellipsométrie.

Les courbes de voltampérométries cycliques sont rectangulaires pour les électrodes avec une épaisseur de SiO_2 de 9,2 nm et 17,4 nm et présentent un comportement très résistif pour des épaisseurs d'oxydes de 29,7 nm et 23,6 nm (Figure VI- 1). La résistivité estimée à partir de ces courbes est d'environ 1 Ohm pour une couche épaisse de 17,4 nm, de 74 Ohm pour une couche épaisse de 23,6 nm et de 97 Ohm pour une couche épaisse de 29,7 nm.

Seul le diagramme de Nyquist de la plus faible épaisseur (9,2 nm) présente un comportement capacitif quasi-idéal. Les autres forment une demi-boucle, caractéristique d'un comportement résistif. Les capacités des électrodes pour ces deux épaisseurs sont environ égales à $1 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$. Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour des électrodes en silicium fortement dopé recouvert d'une

couche d'oxyde natif. L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde entraîne une perte du comportement capacitif et une diminution de la capacité. Ceci est dû à une augmentation de la résistance série (chute ohmique) dans le micro-supercondensateur. Cette relation entre épaisseur de la couche d'oxyde et la capacité des électrodes a déjà été notée pour les condensateurs diélectriques¹ (la capacité augmente quand l'épaisseur de la couche d'oxyde diminue). Des études complémentaires devront être réalisées pour déterminer l'influence de la « compacité » de la couche d'oxyde sur les performances des électrodes (Recuit sous différentes atmosphère, Ozone Cleaner...).

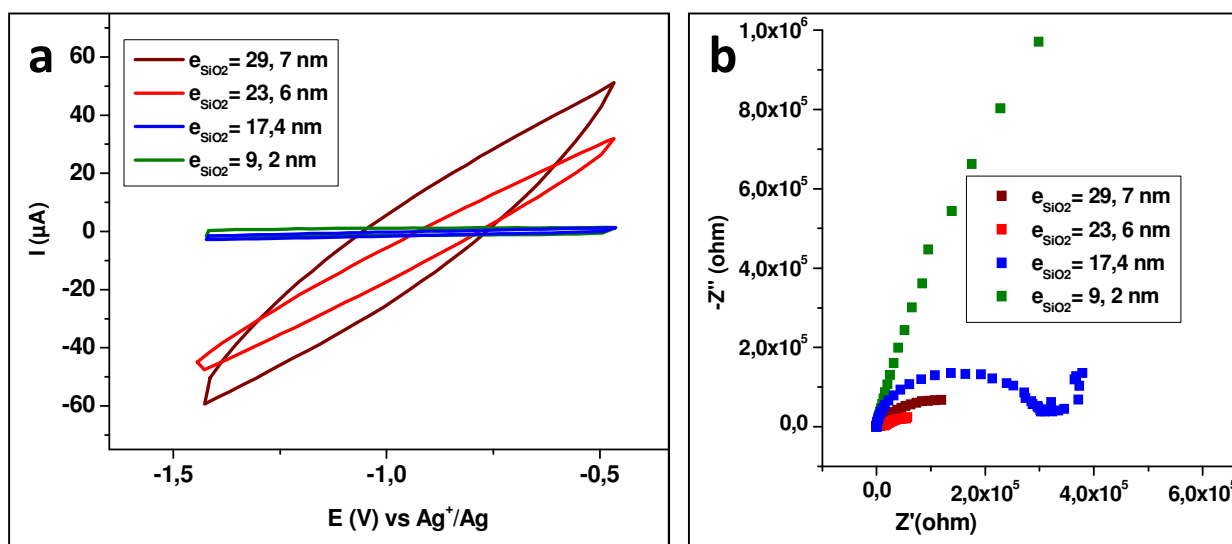


Figure VI- 1 : Caractérisation électrochimique de substrats de silicium recouverts de différentes épaisseurs de SiO_2 dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à $5V.s^{-1}$. (b) Diagrammes de Nyquist à -0.7 V vs Ag^+/Ag .

2) Préparation de surface avec Si_3N_4

De nombreux nitrures ont déjà été étudiés pour des applications de supercondensateurs (chapitre...). Le nitrure de silicium est un matériau diélectrique¹ très utilisé en micro-électronique.

Des électrodes en silicium fortement dopées recouvertes d'une couche de Si_3N_4 de différentes épaisseurs ont été caractérisées dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. La couche de Si_3N_4 est déposée par PE-CVD après lavage et désoxydation des substrats de silicium. Les épaisseurs déposées sont contrôlées par ellipsométrie.

Les courbes de voltampérométries cycliques présentent un comportement capacitif (courbes rectangulaires) pour des épaisseurs de Si_3N_4 de 6,9 nm et de 31,2 nm (Figure VI- 2). Les diagrammes de Nyquist pour les deux épaisseurs ont la même allure (non caractéristique d'un supercondensateur idéal). Celui de l'électrode avec une plus faible couche de Si_3N_4 est plus incliné.

¹ La constante diélectrique (ϵ_r) de Si_3N_4 est égale à 7,5 et celle de SiO_2 à 3,9.

L'écart à l'idéalité peut provenir de courants de fuite au niveau de l'électrode (réactions entre le nitrure et l'électrolyte,...). Ces derniers seraient plus élevés dans le cas d'une fine couche de Si_3N_4 . La capacité de l'électrode diminue avec l'épaisseur de la couche de nitrure. La capacité est de $3 \mu\text{F.cm}^{-2}$ et $1 \mu\text{F.cm}^{-2}$, respectivement pour une épaisseur de 6,9 nm et de 31,2 nm. Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour des électrodes en silicium fortement dopé recouvert d'une couche d'oxyde natif. Contrairement au SiO_2 , l'augmentation de l'épaisseur de la couche de Si_3N_4 ne s'accompagne pas d'une augmentation de la résistivité du système.

Ces résultats prometteurs devront être complétés par l'étude d'autres épaisseurs de nitrures, la caractérisation de ses éventuelles modifications au cours des caractérisations électrochimiques (XPS, TEM) dans différents électrolytes et la détermination du mécanisme de stockage mis en jeu (capacitif ou pseudo-capacitif). Ensuite, les performances des électrodes en silicium nanostructuré recouvertes d'une couche de Si_3N_4 pourront être étudiées. En théorie, les nanostructures pourront être recouvertes de manière conforme d'une couche de Si_3N_4 par PE-CVD.

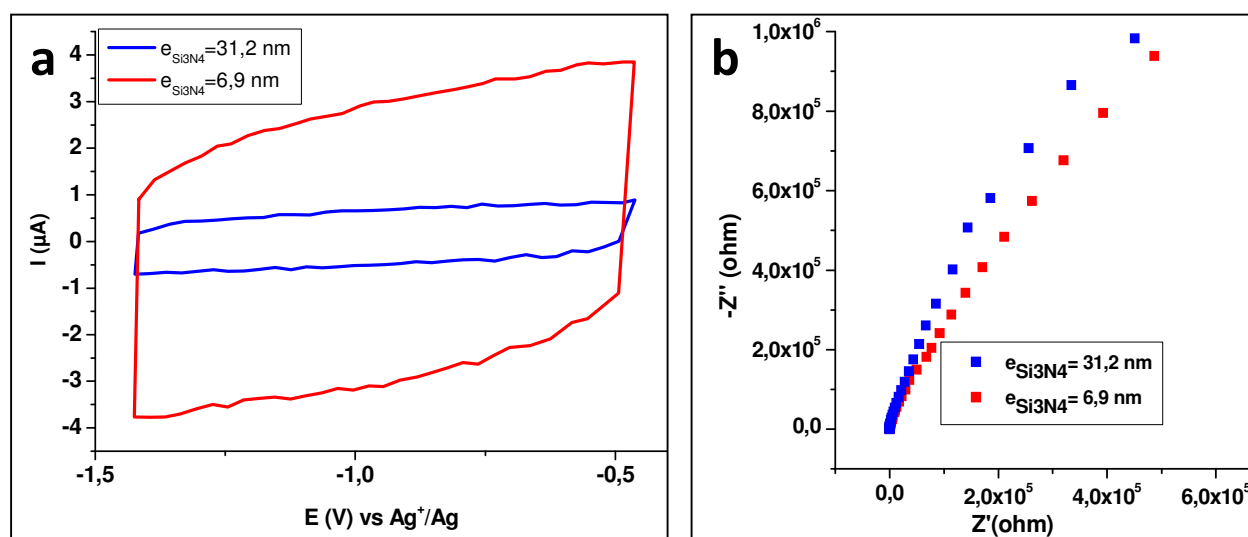


Figure VI- 2 : Caractérisation électrochimique de substrats de silicium recouvert de différentes épaisseurs de Si_3N_4 dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à 5V.s^{-1} . (b) Diagrammes de Nyquist à $-0.7 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$.

3) Effet du passage à "l' ozone cleaner"

"L'ozone cleaner" est une méthode couramment utilisée en micro-électronique pour enlever les impuretés organiques sur des surfaces. L'influence de l'ajout d'un traitement à "l'ozone cleaner" après l'oxydation à l'air pendant une semaine sur les caractéristiques électrochimiques des électrodes a été étudiée dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC dans un montage à trois électrodes et en dispositifs.

a) Effet sur les caractéristiques des électrodes

Les électrodes fortement dopées n avec des nanofils ($\varnothing=100$ nm, $L=10$ μm , $d=5.10^7$ NFs.cm⁻²) sont traitées à "l'ozone cleaner" à 25°C pendant différentes durées (0; 10 et 25 minutes).

Quelque soit la durée du traitement, le comportement capacitif des électrodes est conservé (Figure VI- 3). Les courbes de voltampérométrie cyclique à 5 V.s⁻¹ sont toujours rectangulaires et caractéristique d'un comportement capacitif quasi-idéal. La fenêtre électrochimique utilisée augmente de 1V à 1,2V. Le diagramme de Nyquist de l'électrode après un traitement de 10 minutes à "l'ozone cleaner" est moins incliné que celui de l'électrode sans traitement et celui de l'électrode après un traitement de 25 minutes : les courants de fuite diminuent. Aucune boucle n'est visible à hautes fréquences donc aucune réaction parasite ne se produit. Tous les diagrammes de Nyquist ne débutent pas à la même valeur de Z' : la résistance des électrodes est différente suivant la durée du traitement.

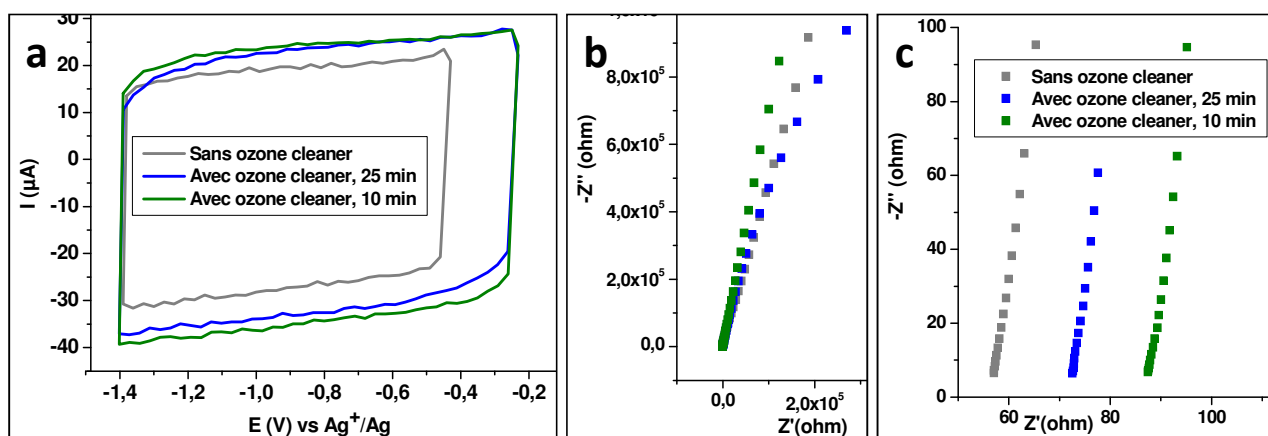


Figure VI- 3: Comparaison des caractéristiques électrochimiques des électrodes avec des nanofils ($\varnothing=100\text{nm}$, $L=10\mu\text{m}$, $d=5.10^7$ NFs.cm⁻²) avec et sans prétraitement à "l'ozone cleaner" dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC dans un montage à trois électrodes. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à 5V.s⁻¹ et (b-c) Diagramme de Nyquist à -0,8V vs Ag^+/Ag .

De plus, la capacité des électrodes après traitement à "l'ozone cleaner" est améliorée. Elle est égale à 31 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ sans traitement, 38 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ après 10 minutes et 37 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ après 25 minutes. Ce traitement doit stabiliser et homogénéiser la couche d'oxyde présente sur les nanofils. Toute la surface de l'électrode doit être recouverte d'une fine couche continue d'oxyde, ce qui évite les réactions parasites entre l'électrolyte et le silicium. De plus, les éventuelles impuretés organiques présentes à la surface sont éliminées. Ces modifications devront être identifiées par des mesures XPS et TEM.

Au vu des résultats ci-dessus, un traitement de 10 minutes semble être optimal.

b) Effet sur les performances des dispositifs

Les performances de micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium nanostructuré avec des nanofils ($\varnothing=20-200\text{nm}$, $L=50\text{ }\mu\text{m}$) avec un traitement de 10 minutes à "l'ozone cleaner" ont été comparées à celles de micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium nanostructuré avec les mêmes nanofils sans traitement à "l'ozone cleaner" (chapitre IV-III).

Les deux micro-supercondensateurs présentent les mêmes réponses, caractéristiques d'un comportement capacitif quasi-idéal, lors de cycles de charge/décharge galvanostatique et voltampérométrie cyclique. Le diagramme de Nyquist du dispositif avec des électrodes avec le traitement à "l'ozone cleaner" est moins penché que celui des dispositifs avec des électrodes sans le traitement à "l'ozone cleaner" (Figure VI- 4) : les « courants de fuite » sont moins nombreux. A hautes fréquences, celui-ci présente un demi-cercle de plus grand diamètre et décalé vers des valeurs de Z' plus positives. La résistivité augmente lors du traitement à l'ozone cleaner mais permet de diminuer le nombre de réactions parasites sur l'électrode.

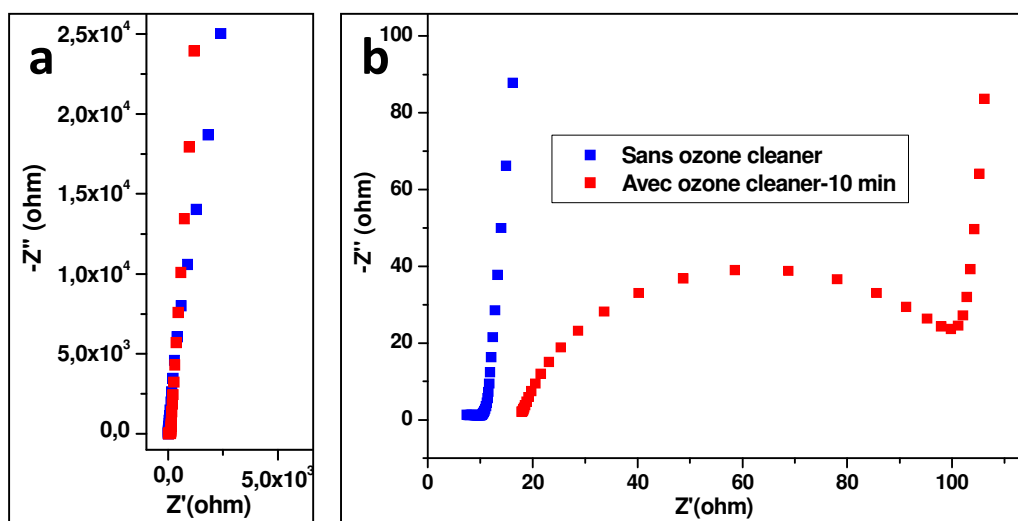


Figure VI- 4 : Diagrammes de Nyquist à 0V de micro-supercondensateurs avec des électrodes avec des nanofils ($\varnothing=20-200\text{nm}$, $L=50\text{ }\mu\text{m}$) avec et sans prétraitement à "l'ozone cleaner" dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

Les micro-supercondensateurs avec des électrodes traitées à "l'ozone cleaner" ont des capacités, densités d'énergie et puissance inférieures à ceux avec des électrodes sans traitement à "l'ozone cleaner" (Tableau VI- 1). Lors d'un cyclage à 1 mA.cm^{-2} et $U_{\text{max}}=2,4\text{V}$, elles sont respectivement de $47\text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$, $136\text{ }\mu\text{J.cm}^{-2}$ et 206 mW.cm^{-2} sans traitement à "l'ozone cleaner" et $43\text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$, $123\text{ }\mu\text{J.cm}^{-2}$ et 120 mW.cm^{-2} avec traitement à "l'ozone cleaner". La diminution de la puissance est due à l'augmentation de la résistance dans les dispositifs suite au traitement avec "l'ozone cleaner". Le traitement à "l'ozone cleaner" permet cependant d'obtenir de meilleures stabilités en cyclage quelque soit la densité de courant utilisée. Grace au traitement à "l'ozone cleaner", les pertes diminuent de 16,9% (après 23 000 cycles) à 4,8% (après 104 500 cycles) lors d'un cyclage à 1,2V et

5 $\mu\text{A.cm}^{-2}$, de 7,3% (après 60 000 cycles) à 3,6 % (après 10 000 cycles) lors d'un cyclage à 1,4V et 500 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ et de 16% à 4,8% (après plus d'un million de cycles). Cette dernière est en accord avec les exigences requises pour la validation des dispositifs.

Tableau VI- 1 : Valeurs des performances des micro-supercondensateurs avec des électrodes avec des nanofils ($\varnothing=20\text{-}200\text{nm}$, $L=50\text{ }\mu\text{m}$) avec et sans prétraitement à "l'ozone cleaner" dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

Ozone cleaner-min	U-V	j- $\mu\text{A.cm}^{-2}$	Cd- $\mu\text{F.cm}^{-2}$	e-%	E- $\mu\text{J.cm}^{-2}$	Pmax- mW.cm^{-2}	Pertes-%	Nombre de cycles
0	1,2	5	53,1	99,4	38,2	51	16,9	23 460
10	1,2	5	51,6	96,0	37,2	30	4,8	104 500
0	1,2	50	49,5	99,7	35,6	51	7,3	60 000
10	1,2	50	64,4	99,6	46,4	30	3,6	10 000
0	2,4	500	59,5	99,4	171,4	180	25,1	624 000
10	2,4	500	46,9	99,0	135,1	120	4,2	550 000
0	2,4	1000	47,1	99,0	135,6	206	16,0	1 090 970
10	2,4	1000	42,7	99,9	123,0	120	4,8	1 050 000

L'influence de la durée du traitement à "l'ozone cleaner" sur les performances des dispositifs et l'identification des modifications qu'il implique sont en cours d'étude. Ce dernier pourra être utilisé lors de l'étude de stabilité des dispositifs avec différentes nanostructures et électrolytes (en utilisant du cyclage galvanostatique, comme précédemment ou des études de vieillissement accéléré). Par ailleurs, l'influence d'un tel traitement sur des électrodes désoxydées sera aussi étudiée. Les résultats pourront être comparés avec ceux obtenus sur des électrodes après un traitement au "plasma cleaner".

Conclusion I

Le traitement de surface des électrodes joue un rôle déterminant sur les performances des électrodes et des micro-supercondensateurs.

Une fine couche d'oxyde ($e<10\text{nm}$) permet d'avoir un comportement capacitif quasi-idéal. La capacité est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde. La couche d'oxyde permet la passivation des électrodes et un stockage des charges électrostatique de type « condensateur diélectrique » à l'interface électrode/électrolyte. Pour compléter cette étude, des électrodes nanostructurées recouvertes d'une couche d'oxyde ($e<10\text{nm}$) déposée par PE-CVD pourront être caractérisées dans les différents électrolytes et dans des micro-supercondensateurs.

La qualité de l'oxyde sur les électrodes influence la largeur de la fenêtre électrochimique (c.a.d. la tension des micro-supercondensateurs) et la stabilité des électrodes au cours du cyclage. Un traitement à « l'ozone cleaner » après la création de la couche d'oxyde natif permet d'augmenter la largeur de la fenêtre électrochimique, la capacité des électrodes et la stabilité des micro-

supercondensateurs lors d'un cyclage à la tension maximale. Au vu des résultats obtenus, la durée optimale de ce traitement est de 10 minutes. Ce traitement, très facile à mettre en œuvre, est l'un des plus prometteurs. Des études complémentaires sont en cours pour le confirmer et comprendre les modifications ayant eu lieu sur l'électrode. Par ailleurs, l'influence d'un tel traitement sur des électrodes désoxydées pourra aussi être étudiée. Les résultats pourront être comparés avec ceux obtenus sur des électrodes après un traitement au plasma cleaner.

Le silicium recouvert d'une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4) a aussi un comportement capacitif, mais ce dernier n'est pas idéal. La capacité des électrodes diminue avec l'épaisseur de la couche déposée. Contrairement à l'oxyde de silicium, la résistivité des électrodes n'augmente pas avec l'épaisseur du dépôt. Ces résultats très prometteurs et novateurs devront être complétés par l'étude d'autres épaisseurs de nitrures, la caractérisation de ses éventuelles modifications au cours des caractérisations électrochimiques (XPS, TEM) dans différents électrolytes et la détermination du mécanisme de stockage mis en jeu (capacitif ou pseudo-capacitif). Ensuite, les performances des électrodes en silicium nanostructuré recouvertes d'une couche de Si_3N_4 pourront être étudiées. En théorie, les nanostructures pourront être recouvertes de manière conforme d'une couche de Si_3N_4 par PE-CVD.

Enfin, l'étude du comportement électrochimique d'autres matériaux diélectriques classiquement utilisés en micro-électroniques (Matériaux high- κ ⁱⁱ : HfSiON , HfSiO , ZrSi , ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2) pourra être réalisée.

Les performances peuvent aussi être améliorées en étudiant de nouvelles architectures de dispositifs. Les premiers résultats de l'étude de nouvelles architectures de dispositifs sont présentés au paragraphe suivant.

ⁱⁱ Un diélectrique high- κ (*high- κ dielectric*) est un matériau avec une constante diélectrique κ élevée (comparée à celle du dioxyde de silicium). Ils sont généralement déposés par ALD (Atomic Layer Deposition) ce qui permet un contrôle précis de leur épaisseur.

II) Nouvelles architectures de dispositifs

Plusieurs nouvelles architectures de dispositifs ont été envisagées pour améliorer les performances des micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium nanostructuré en vue de la fabrication de prototypes. Les paragraphes ci-dessous présentent les premiers tests réalisés et les études à venir.

1) Dispositifs "cuvette"

Les dispositifs « cuvette » sont des dispositifs classiques de type sandwich dans lesquels les nanofils sont dans une cuvette afin d'éviter leur compression lors de l'assemblage du dispositif (Figure VI- 5). La cuvette est réalisée soit dans le substrat de silicium avant la croissance des nanofils, soit après grâce à un « espaceur », composé d'un matériau isolant. Avec de tels montages, on pourrait s'affranchir du séparateur.

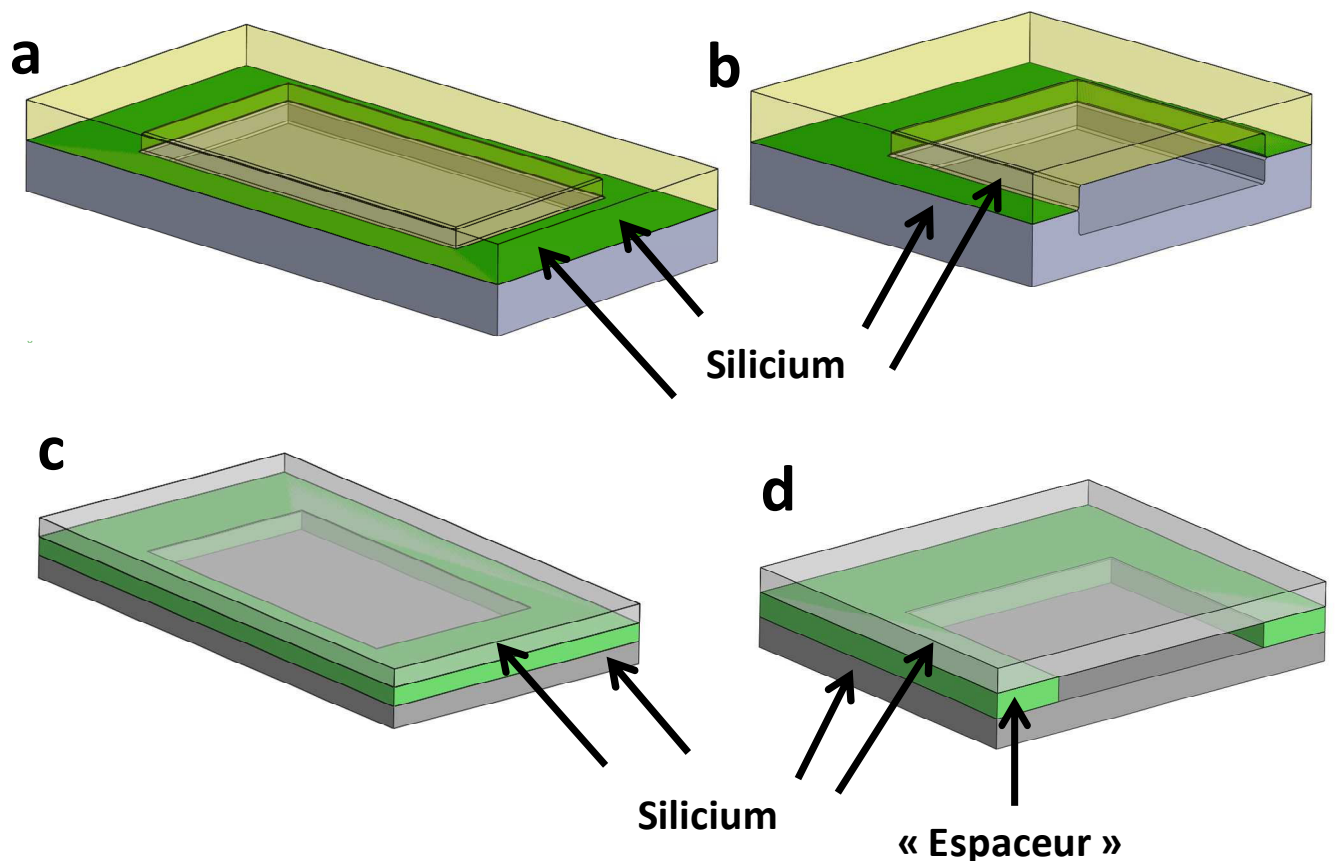


Figure VI- 5 : Schéma des dispositifs « cuvettes ». (a-b) obtenus en creusant les électrodes de silicium par gravure chimique (a-vue globale, b-Vue de coupe). (c-d) obtenus en utilisant un « espaceur » en téflon ou en colle néoprène.

a) En creusant le silicium

La Figure VI- 6 présente les étapes réalisées pour la gravure de la cuvette dans le substrat de silicium.

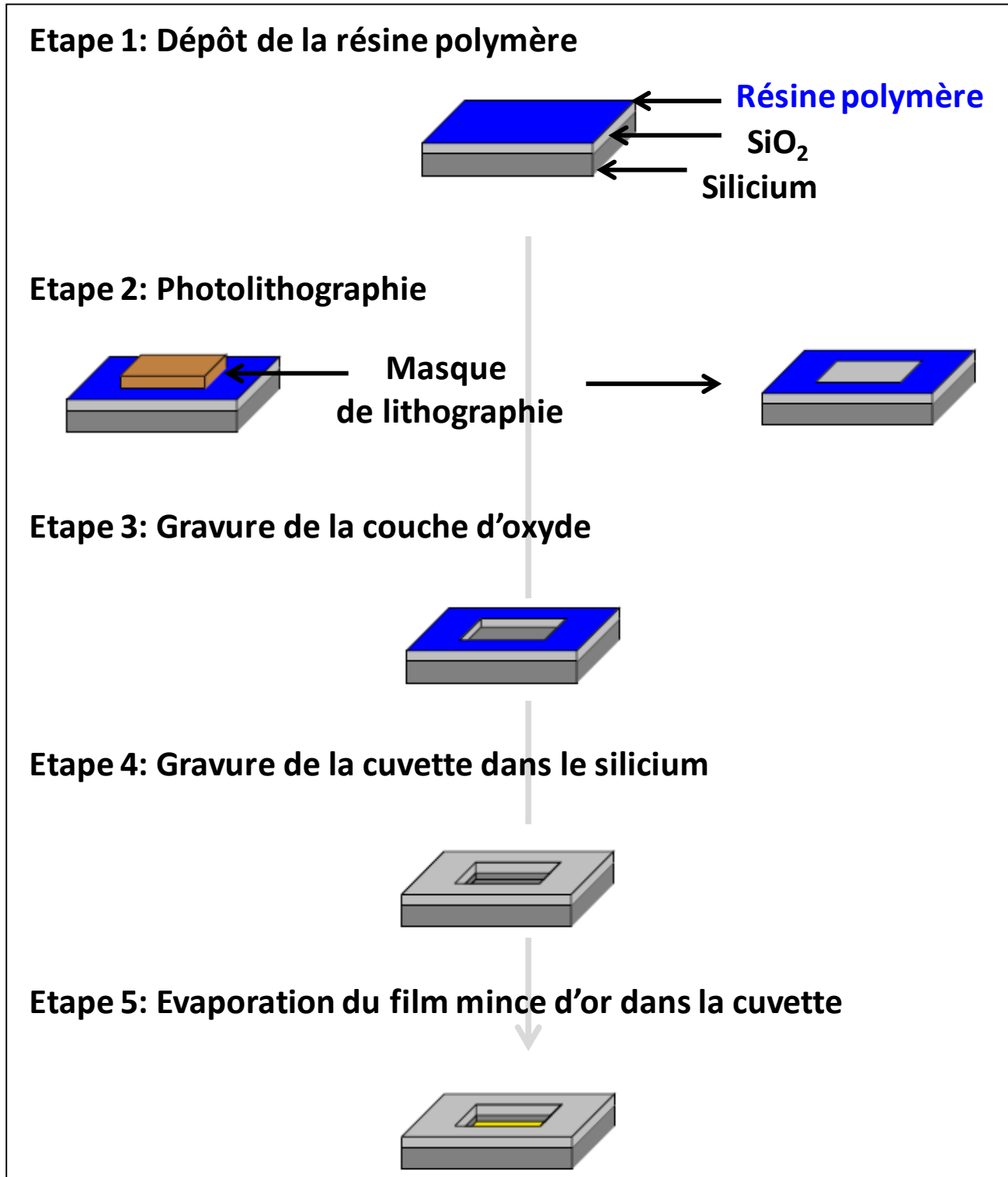


Figure VI- 6 : Schéma des étapes du procédé de gravure des « cuvettes » dans les substrats de silicium

Dans un premier temps, les substrats sont lavés dans les mêmes conditions que lors de la préparation des échantillons pour la croissance des nanofils (chapitre II-III-A) (3 lavages dans l'acétone aux ultra-sons puis 3 lavages dans l'isopropanol aux ultra-sons, désoxydation à l'HF et plasma cleaner). Ensuite, une couche d'oxyde d'environ 350 nm est déposée par PE-CVD. Son épaisseur est contrôlée par ellipsométrie.

L'emplacement de la cuvette est défini par photolithographie. Cette étape est réalisée en salle blanche. Une résine négative est déposée par spin-coating sur le substrat puis recuite à 90° pendant 2 minutes 30 secondes. L'échantillon avec le masque souhaité est insoléⁱⁱⁱ pendant 5,2s. Enfin, le motif est développé grâce à une solution de fluorure de tétraméthylammonium, rincé à l'eau désionisée et séché. La résine est enlevée à l'emplacement du masque et donc de la cuvette. L'oxyde, à l'emplacement de la cuvette est gravé avec une solution de BOE (mélange d'HF et de NH_4F) pendant 2-3 minutes puis rincé à l'eau désionisée et séché. La résine est retirée avant la gravure de la cuvette dans le silicium avec de l'acétone et de l'isopropanol.

Immédiatement après le lavage dans les solvants organiques, les échantillons sont plongés dans une solution de 2% de TMAH au bain marie à 80°C avec un cristalliseur dessus pendant 2h pour graver le silicium. La métallisation de la face arrière des substrats permettrait d'éviter la gravure de cette dernière. Les échantillons sont ensuite rincés très abondamment à l'eau pendant 10 minutes. Le lavage est difficile et devra être amélioré. Les échantillons pourront être lavés dans plusieurs bains d'eau désionisée puis rincer à l'acétone et l'isopropanol. La gravure est anisotrope suivant les orientations cristallines du silicium (Figure VI- 7). En théorie, le taux de gravure est de $0,65 \mu\text{m.s}^{-1}$ suivant les plans (100) et de $0,42 \mu\text{m.s}^{-1}$ suivant les plans (111), soit un ratio (111)/(100) de 0,62. La cuvette obtenue est profonde d'environ 13 μm (différence entre le tour et l'intérieur). Cette profondeur a été déterminée par comparimétrie^{iv} et à partir des images MEB. Les plans (111), c.a.d. verticaux ont été gravés d'environ 13 μm et les plans (100) ont été gravés d'environ 36 μm , soit un ratio de 0,37. Ensuite, un film mince de 3 nm d'or est déposé au fond de la cuvette. La croissance des nanofils de silicium est alors réalisée comme décrit au chapitre II-III-D. Les images MEB montrent que la couche d'oxyde tombe sur les plans de gravure. Les différences oxyde de silicium/silicium/Au sont bien visibles avec des mesures d'EDX (Figure VI- 7).

Les nanofils obtenus ont la même morphologie que ceux obtenus sur un substrat plan sans cuvette (Figure VI- 8). Aucune croissance 2D de silicium conducteur n'a eu lieu en même temps que celle des nanofils. Il n'y aura donc pas de court-circuit lors de l'assemblage des électrodes en sandwich.

ⁱⁱⁱ Exposer à un rayonnement UV.

^{iv} Mesure de la différence de hauteur entre deux points grâce à un appareil appelé comparimètre.

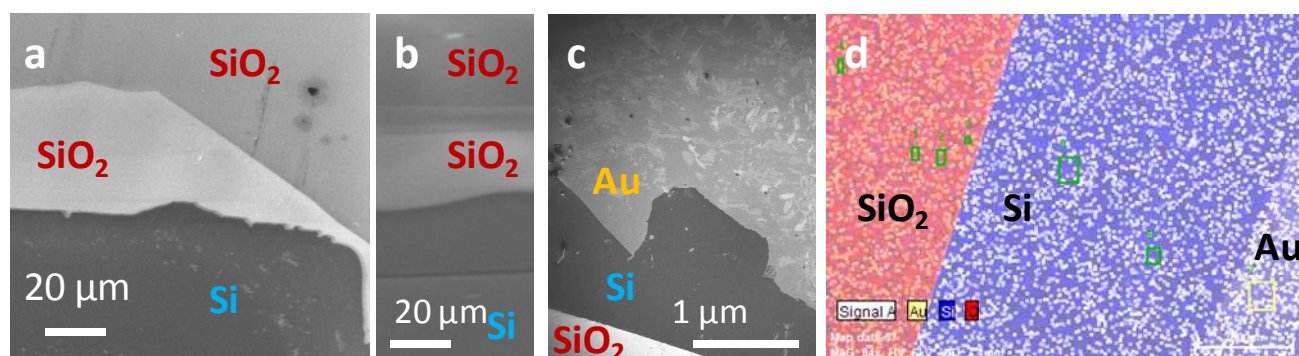


Figure VI- 7: (a-c) Images MEB de la "cuvette" creusée dans le silicium. (a-b) à 45° au niveau du bord et (c) à 0°. (d) EDX de la cuvette après de dépôt d'or. En rouge, l'oxyde de silicium; en bleu, le silicium et en jaune l'or.

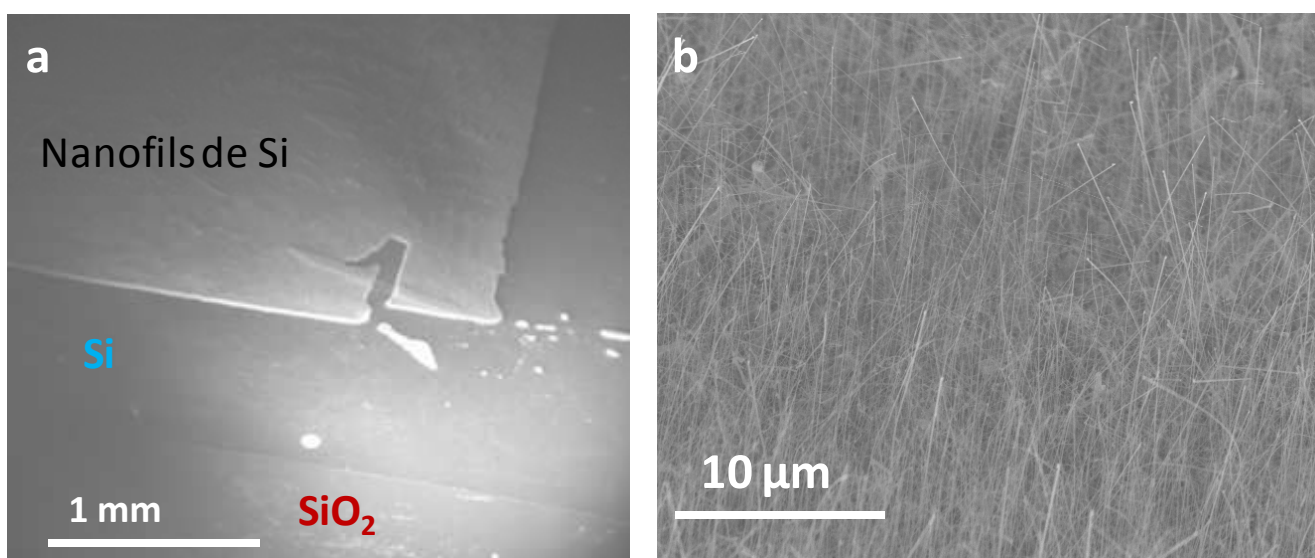


Figure VI- 8: Image MEB à 45° de la "cuvette" après la croissance des nanofils de silicium. (a) Vue de la localisation des nanofils et (b) Nanofils obtenus.

Les électrodes n'ont pas encore été assemblées pour obtenir un dispositif car aucune encoche n'a été prévue lors de la photolithographie pour permettre le remplissage des cuvettes avec de l'électrolyte. De nouvelles électrodes avec de telles encoches devront donc être réalisées. Le procédé de gravure devra aussi être optimisé.

b) En utilisant un « espaceur » entre les électrodes

L'espace entre les électrodes peut aussi être créé après la croissance des nanofils lors de l'assemblage en dispositif en utilisant un "espaceur" entre les électrodes à la place du séparateur (Figure VI- 5). Dans notre cas, il est en téflon ($e \approx 100\text{nm}$) collé sur les électrodes ou directement réalisé avec la colle.

Le choix de la colle est déterminant dans l'élaboration de tels dispositifs. En effet, il faut qu'elle soit stable en présence de l'électrolyte. Si elle se dégrade, le joint se décollera, le système fuira et les deux électrodes ne seront plus en contact avec l'électrolyte. De plus, des impuretés se libéreront dans l'électrolyte et entraîneront des réactions parasites, pouvant être préjudiciable à la stabilité des micro-supercondensateurs.

La stabilité de plusieurs colles commerciales à base de poly (époxy), de poly (acrylate) et de poly (isoprène) a été testée dans les électrolytes NEt_4BF_4 (1M), PC et EMI-TFSI. Après 24h passé dans l'électrolyte, seule la colle de type à base de poly (isoprène) ("Neoprène") semble être stable dans les deux électrolytes. Aucune modification n'est visible à l'œil nu mais des tests complémentaires (RMN...) devront être réalisés pour vérifier la non-libération d'impuretés dans l'électrolyte. Cette colle a été utilisée pour assembler plusieurs dispositifs^v (avec des électrodes avec les nano-troncs P0279) et étudier leur performance et stabilité. L'électrolyte est déposé dans les dispositifs 12h après le collage de l'espaceur sur l'électrode nanostructurée. D'autres dispositifs ont été assemblés en utilisant seulement la colle comme "espaceur".

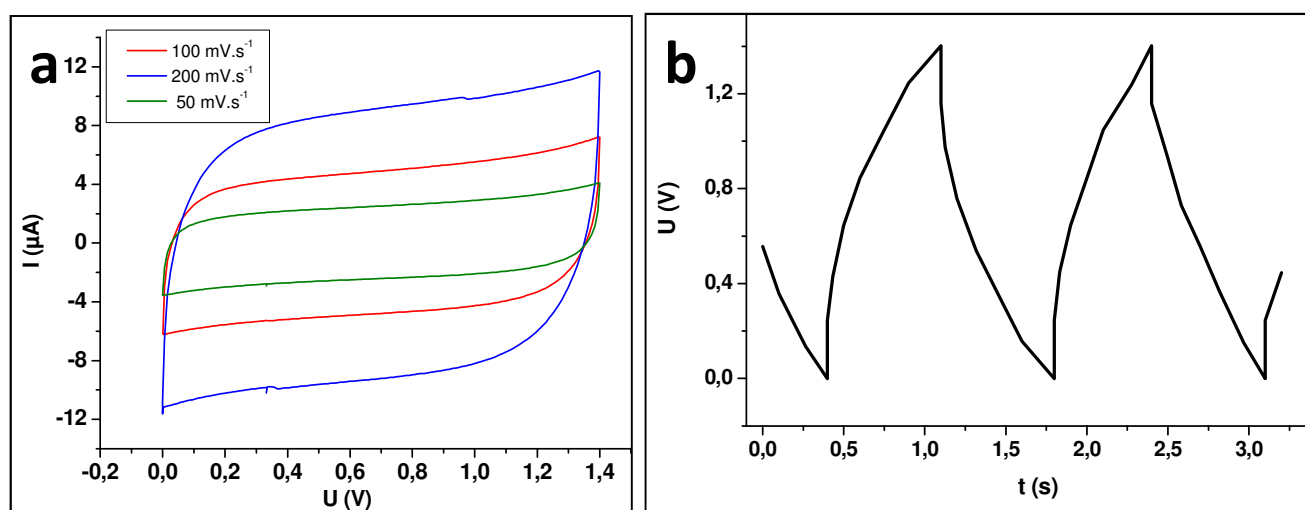


Figure VI- 9: Caractérisation électrochimique des dispositifs "cuvette" utilisant un "espaceur" en téflon collé avec de la colle néoprène dans l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC. Les électrodes sont avec les nano-troncs P0279. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de scan. (b) Courbes de charge/décharge galvanostatiques lors du cyclage à $5 \mu\text{A.cm}^{-2}$.

Les deux types d'assemblage présentent un comportement capacitif (Figure VI- 11). Contrairement aux courbes de voltampérométrie cyclique qui sont rectangulaires et similaires à celles obtenues dans le cadre de l'étude des dispositifs "sandwich" avec un séparateur en papier (chapitre), les courbes de charge/décharge galvanostatique ne sont idéales. L'ESR est plus visible qu'avec les dispositifs sandwich classiques. L'augmentation de la résistance dans de tels dispositifs

^v La colle est très visqueuse et sèche assez rapidement. L'assemblage des dispositifs de manière "propre" est donc très délicat.

est aussi visible sur les diagrammes de Nyquist (Figure VI- 10). Les courbes sont décalées vers des valeurs de Z' plus positives (environ 150 Ohm au lieu de 10 Ohm). L'augmentation de la résistance est moindre dans le cas d'un dispositif n'utilisant que de la colle comme "espaceur". Celle-ci peut être attribuée à l'augmentation de la distance entre les électrodes lors de l'utilisation des « espaceurs ». Celle-ci est plus faible dans le cas de la colle seule. De plus, à faibles fréquences, les courbes sont moins verticales que dans le cas d'un dispositif sandwich classique. En effet, les ions ont plus de distance à parcourir entre les deux électrodes. Leur migration dans l'électrolyte prend donc plus de temps et est plus visible lors des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.

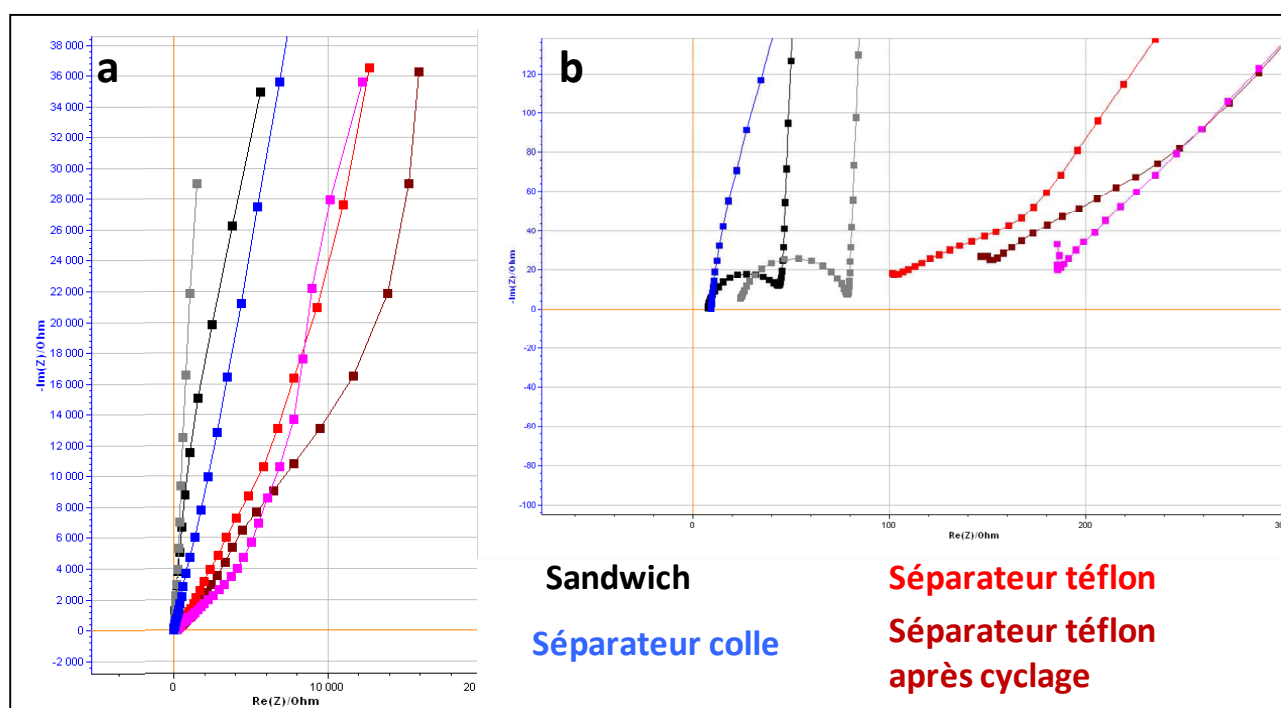


Figure VI- 10: Diagrammes de Nyquist des différents types d'assemblage de micro-supercondensateurs de type "Sandwich". (a) Vue globale. (b) Zoom sur les hautes fréquences. Les électrodes sont avec les nano-troncs P0279.

Les dispositifs avec un "espaceur" en téflon présentent des pertes de capacités plus importantes au cours du cyclage que les dispositifs sandwich classiques (Figure VI- 11). Elles sont de 28,9% au lieu de 15% lors d'un cyclage à $50 \mu A.cm^{-2}$ et $U_{max}=1,4V$ (après 110 000 cycles) et de 2,4% au lieu de 0,5% lors d'un cyclage à $500 \mu A.cm^{-2}$ et $U_{max}=1,4V$ (après 110 000 cycles). Les diagrammes de Nyquist avant et après cyclage sont similaires, ce qui indique que le système se dégrade peu au cours du cyclage. Toutefois, ils sont très penchés aux fréquences faibles, ce qui souligne un phénomène diffusif important. Ce dernier doit être dû à la distance entre les électrodes plus importante que dans un dispositif sandwich classique.

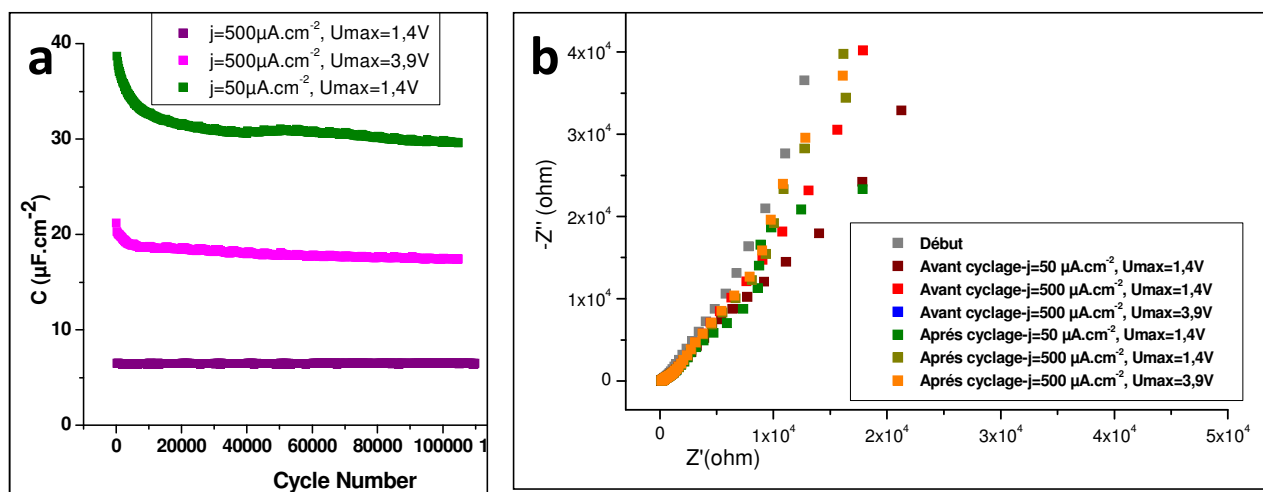


Figure VI- 11: Etude de la stabilité au cyclage des dispositifs "cuvette" utilisant un "espaceur" en téflon collé avec de la colle néoprène dans l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC. Les électrodes sont avec les nano-troncs P0279. (a) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle avec différentes conditions de cyclage. (b) Diagrammes de Nyquist avant et après cyclage des dispositifs.

Contrairement aux dispositifs "sandwich" classiques, la capacité est très sensible aux conditions de cyclage utilisées. Elle diminue fortement quand la densité de courant augmente (de $78,1 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $6,3 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour des densités de courant respectivement égales à $5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les ions ont une plus grande distance à parcourir entre les électrodes pendant les charges et décharges. Quand celles-ci sont rapides, ils n'ont pas le temps d'atteindre toute la surface développée aux électrodes. Quand la tension augmente, le temps de charge et décharge augmente. Les ions auront donc plus de temps pour atteindre les électrodes. Ainsi, la capacité augmente. Ceci est en accord avec les explications données ci-dessus. La capacité obtenue avec ces dispositifs est meilleure que dans les dispositifs classiques ($37 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ au lieu de $33 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) lors d'un cyclage à $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ mais pas lors d'un cyclage à $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($6 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ au lieu de $29 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$). Par ailleurs, la puissance des dispositifs diminue drastiquement de $54 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans cette configuration par rapport à la configuration classique (Tableau VI- 2). (Voir chapitre V-IV-A)

Tableau VI- 2 : Valeurs des performances des dispositifs "cuvette" utilisant un "espaceur" en téflon collé avec de la colle néoprène et des dispositifs sandwich classiques dans l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC. Les électrodes sont avec les nano-troncs P0279.

Dispositif	U-V	j- $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Cd- $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	e-%	E- $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$	Pmax- $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	Pertes- %	Nombre de cycles	τ_0 -s
Cuvette	1,4	5	78,1	97,1	76,6	5	-	-	4,5
Cuvette	1,4	50	37,5	99,9	36,8	3	28,9	110 000	4,5
Cuvette	1,4	500	6,3	99,9	6,1	3	2,4	110 000	4,5
Cuvette	3,9	500	18,8	98	142,6	25	17,2	110 000	4,5
Sandwich	1,4	50	33,2	99,5	32,5	54	15,4	105 000	12
Sandwich	1,4	500	29	99,5	28,4	54	0,5	109 500	12
Sandwich	3	50	28	99,5	126,0	250	1,1	18 000	12

L'assemblage des dispositifs devra être optimisé pour diminuer leur résistance. La distance entre les deux électrodes devra être réduite au minimum en évitant que les nanofils se touchent et créent un court-circuit.

2) Dispositifs interdigités

Dans la littérature, de nombreux micro-supercondensateurs sont réalisés en configuration interdigitée (Chapitre I-II). dans notre cas, cette configuration a un double avantage : Elle permet de s'affranchir de la compression des nanostructures et de l'utilisation d'un séparateur.

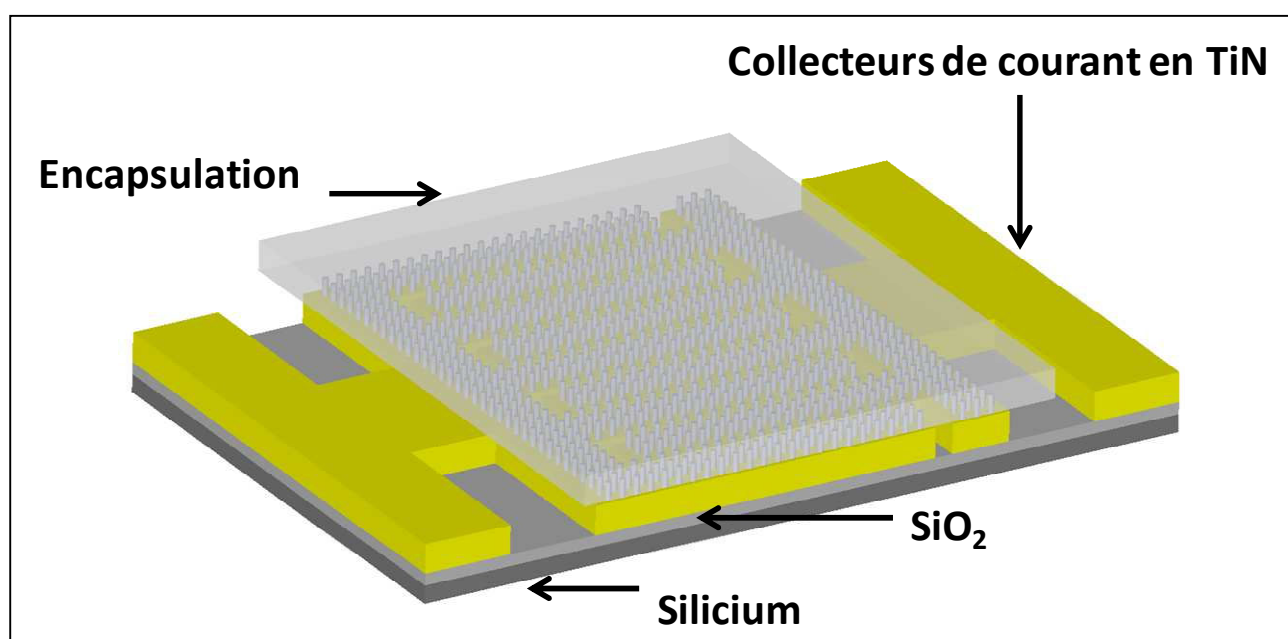


Figure VI- 12: Schéma d'un micro-supercondensateur interdigité avec des électrodes en silicium nanostructuré.

a) Choix des paramètres du dispositif

Les performances de tels dispositifs sont fortement influencées par leur architecture (nombre, largeur et longueur des dents,...)³. D. Pech et al ont étudié l'influence de ces différents paramètres pour des micro-supercondensateurs avec des collecteurs en or et RuO_2 comme matière active. La résistance des dispositifs diminue avec la distance inter-dents (i) et avec l'augmentation de la largeur (l), la longueur (ld) et le nombre de dents (N). La diminution de la résistance entraîne une augmentation de la puissance des dispositifs. La densité d'énergie augmente avec la quantité de matière active déposée sur les collecteurs de courant et la surface de ces derniers. Un compromis doit donc être fait entre une grande surface d'électrode et une grande distance en vis-à-vis au niveau des électrodes pour obtenir la meilleure densité d'énergie et de puissance.

Nous avons donc essayés pour une surface globale de dispositifs donnée d'optimiser leurs différentes dimensions. Pour obtenir la meilleure capacité et le minimum de résistance possible, il

faut à la fois une grande surface de dents (S en orange sur la Figure VI- 13) et le maximum de distance en vis-à-vis (S_2 en rouge sur la Figure VI- 13). Ces deux grandeurs sont calculées avec les formules ci-dessous :

$$S_2 = 4 \times e \times N + 2(ld - i)(2N - 1) \quad \text{Formule IV- 1}$$

$$S = L \times E1 + 2N \times e \times ld \quad \text{Formule IV- 2}$$

Avec: L : longueur totale du dispositif,
 $E1$: largeur de la partie perpendiculaire aux dents,
 e : largeur des dents,
 ld : longueur des dents,
 i : distance inter-dents et
 N le nombre de dents sur une électrode.

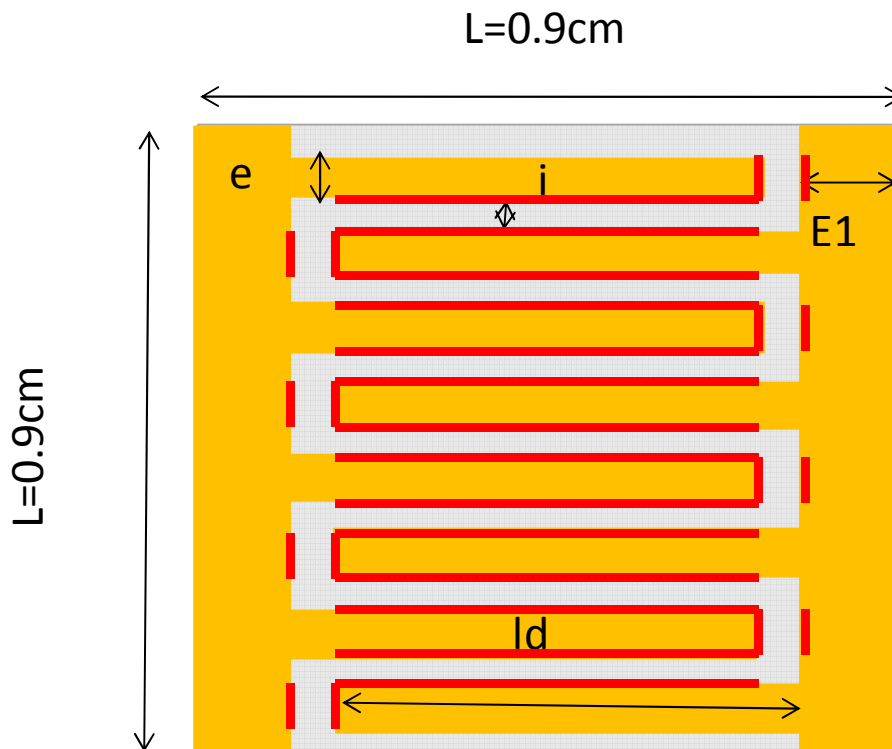


Figure VI- 13: Schéma du dispositif interdigité utilisé pour l'optimisation de ces dimensions. En orange: les électrodes, En rouge: las surface en vis-à vis. En gris: l'espace entre les électrodes. L : longueur totale du dispositif, $E1$: largeur de la partie perpendiculaire aux dents, e : largeur des dents, ld =longueur des dents et i = distance inter-dents.

La taille du dispositif choisi est de 0,9 cm x 0,9 cm (soit $L=0.9\text{cm}$).

Dans notre cas, la distance entre les dents doit être supérieure au double de la longueur des nanofils pour éviter les courts-circuits.

Le criblage des différentes combinaisons possibles pour des distances inter-dents de 100 μm est réalisé avec le logiciel ModeFrontier. Les courbes de la surface des dents en fonction de la surface en vis-à-vis permettent de déterminer les dimensions optimales, répertoriées dans le Tableau VI- 3.

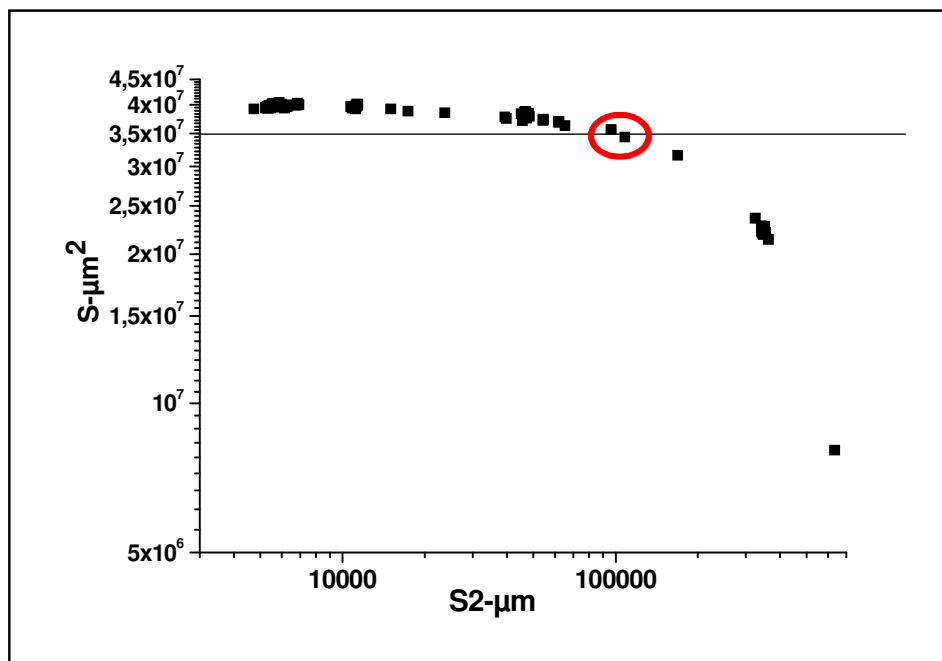


Figure VI- 14 : Résultats de la modélisation des dispositifs interdigités pour déterminer leurs dimensions optimales. S : Surface totale des deux électrodes, S2 : distance en vis-à-vis des deux électrodes.

Tableau VI- 3: Dimensions optimales des dispositifs interdigités déterminées avec le logiciel ModeFrontier.

N	ld- μm	e- μm	E1- μm	S- μm^2	S2- μm
6	8285	641	300	66428220	195454
14	8285	226	300	55127480	454646
16	8285	187	300	52277440	519438

Ces dimensions seront utilisées pour la fabrication des masques de lithographie qui seront utilisés lors de la fabrication des dispositifs interdigités.

b) Choix du collecteur de courant

Le collecteur de courant doit être bon conducteur électronique, stable en présence de l'électrolyte et dans la fenêtre électrochimique de ce dernier et non catalyseur pour la croissance des nanofils. Dans l'idéal, il doit aussi être compatible avec les procédés de micro-électronique. L'or, le cuivre et l'aluminium sont donc exclus. Notre choix s'est porté vers le TiN qui est un bon conducteur électronique très utilisé dans les circuits de micro-électronique.

i) Caractérisation électrochimique du TiN

Des électrodes en silicium fortement dopées recouvertes d'une couche de TiN épaisse de 100 nm^{vi} ont été caractérisées dans les trois électrolytes utilisés précédemment.

Les courbes de voltampérométrie cycliques (Figure VI- 16) sont quasi-rectangulaires dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC, ce qui traduit un comportement capacitif. Elles présentent une légère bosse en oxydation vers -0.5V vs Ag^+/Ag dans les électrolytes à base d'EMI-TFSI. Une réaction redox a donc lieu dans le système. Il s'agit soit d'une dégradation du TiN dans l'électrolyte, soit une dégradation de l'électrolyte plus rapide sur le TiN que sur le silicium. Aucune modification de la surface n'est visible sur les images MEB après électrochimie dans les trois électrolytes (Figure VI- 15). Les électrodes après caractérisation électrochimique devront être analysées par XPS afin de confirmer la stabilité du TiN dans les différents électrolytes utilisés. Les diagrammes de Nyquist sont penchés à faibles fréquences, ce qui traduit la présence de diffusion dans le système. Le comportement capacitif des électrodes n'est pas donc idéal. En effet, le TiN est connu pour avoir un comportement pseudo-capacitif dans les électrolytes aqueux^{4, 5}. La capacité de telles électrodes a été estimée à 86 $\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC, 90 $\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ dans l'électrolyte EMI-TFSI et 136 $\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ dans l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC.

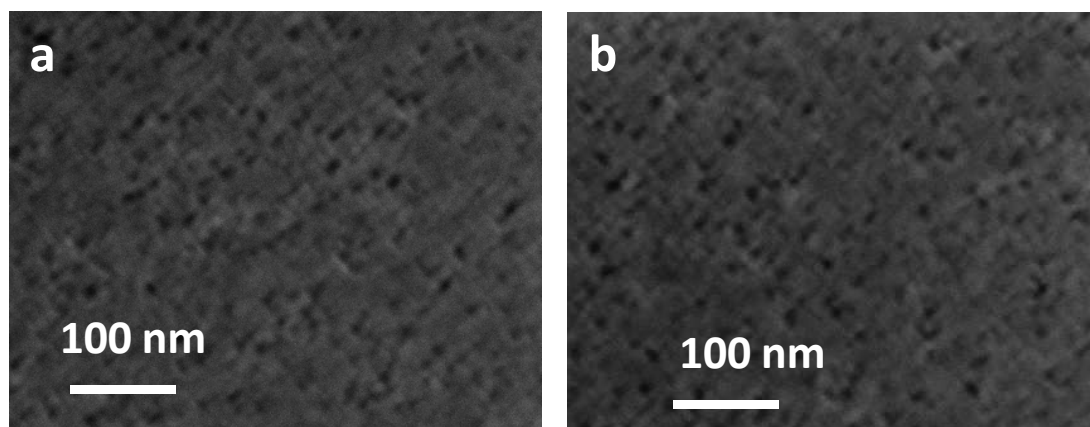


Figure VI- 15 : Images MEB à 0° des électrodes en silicium recouvertes de TiN (a) avant l'étude électrochimique et (b) après l'étude électrochimique dans l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC.

^{vi} Le dépôt de TiN est réalisé par sputtering (machine NORDICO).

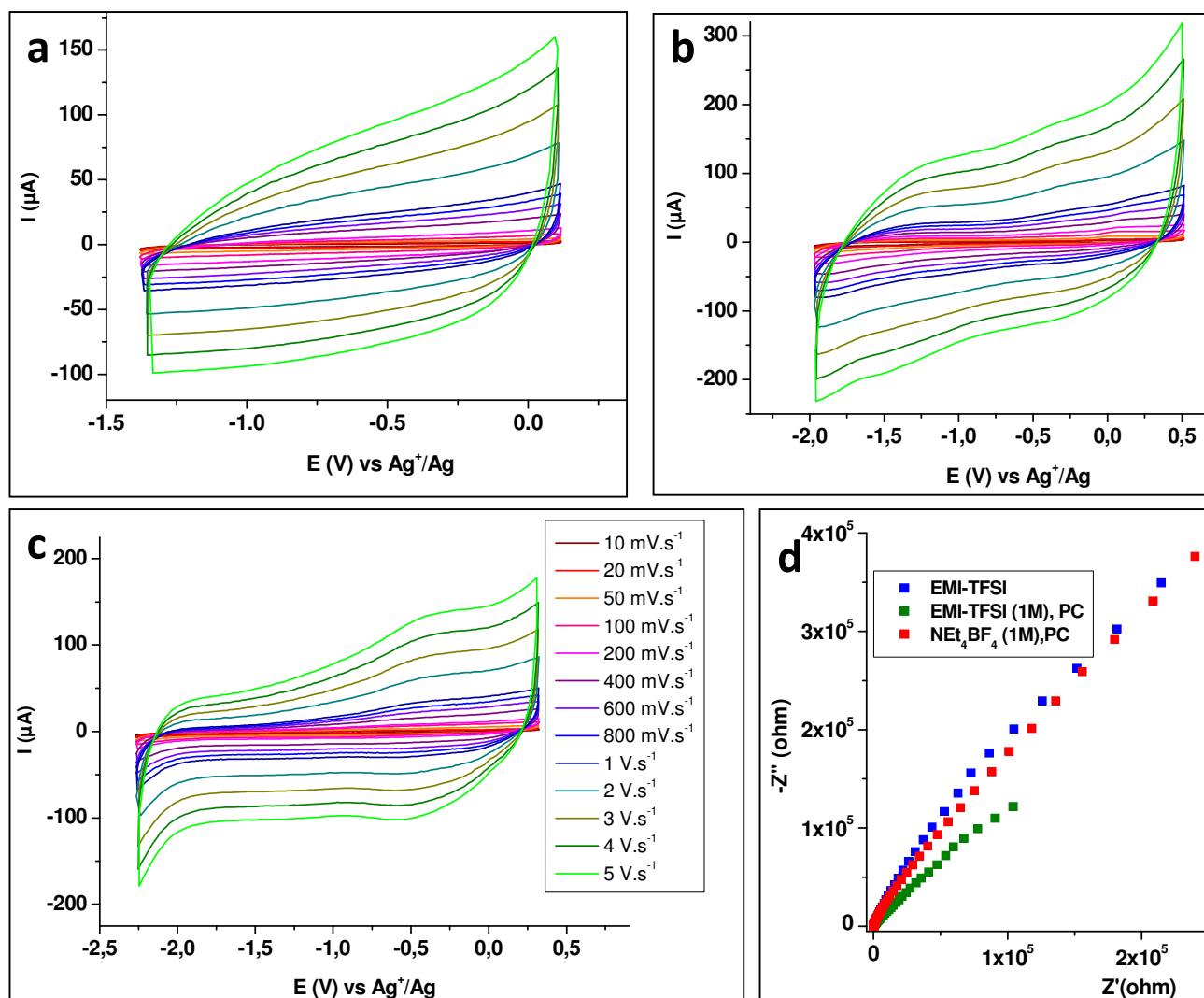


Figure VI- 16 : Caractérisation électrochimique de substrats de silicium recouvert de TiN dans différents électrolytes. Courbes de voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de scan dans l'électrolyte (a) NEt_4BF_4 (1M), PC , (b) EMI-TFSI (1M), PC et (c) EMI-TFSI. (d) Diagrammes de Nyquist à -1V vs Ag^+/Ag .

ii) Caractérisation électrochimique du TiN avec des nanofils

Des premiers tests de croissance de nanofils sur les électrodes en silicium fortement dopé recouvertes de TiN ont été réalisés. Les électrodes ont ensuite été caractérisées dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.

Les croissances ont été réalisées via une catalyse d'or. Les catalyseurs d'or sont déposés comme sur les substrats de silicium (voir chapitre II-III-A).

Quand les catalyseurs sont des colloïdes de 50 nm, elle est réalisée sous une pression totale de 3 Torr, avec 100 sccm (standard cubic centimeters) d' HCl , 700 sccm de dihydrogène comme gaz porteur, 40 sccm de silane et 100 sccm de gaz dopants (0.2% PH_3 dans H_2) à 600°C pendant 44 minutes. Les nanofils obtenus ont des diamètres d'environ 70 nm, une longueur d'environ 20 μm et une densité d'environ $2.10^8 \pm 2.10^7$ Nanofils par cm^2 (Figure VI- 17).

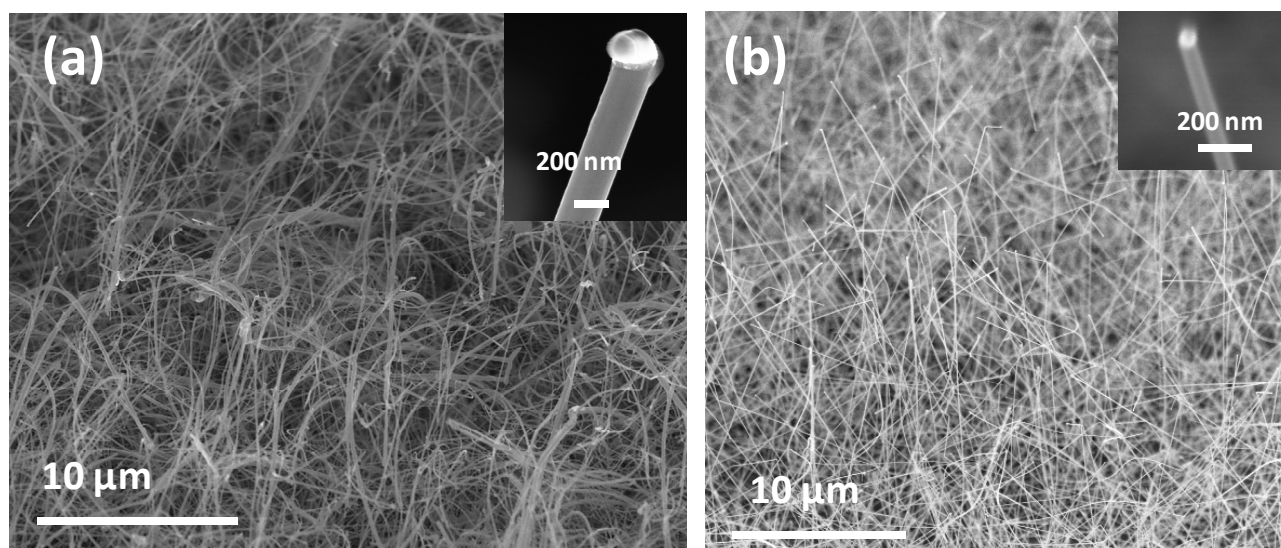


Figure VI- 17 : Images MEB à 45° de nanofils de silicium sur TiN obtenus à partir (a) d'un film mince d'or de 4nm et (b) de colloïdes d'or.

Quand le catalyseur est un film mince d'or de 4 nm, elle est réalisée ont été réalisées sous une pression totale de 3 Torr, avec 100 sccm (standard cubic centimeters) d'HCl, 700 sccm de dihydrogène comme gaz porteur, 40 sccm de silane et 100 sccm de gaz dopants (0.2% PH₃ dans H₂) à 650°C pendant 44 minutes. Les nanofils obtenus ont des diamètres de 20-200 nm, une longueur de 50µm^{vii} et une densité d'environ $3.10^9 \pm 2.10^8$ Nanofils par cm² (Figure VI- 17). Mis à part une moins grande homogénéité dans la direction de croissance, les nanofils obtenus sont semblables à ceux obtenus sur un substrat de silicium.

L'électrode avec les nanofils obtenus via une catalyse avec des colloïdes d'or a été caractérisée électrochimiquement dans l'électrolyte NEt₄BF₄ (1M), PC (Figure VI- 18). Les courbes de voltampérométrie cyclique sont plus résistives que celles obtenues pour une électrode en silicium avec les mêmes nanofils. De plus, le diagramme de Nyquist n'est plus vertical mais mais incliné à 45° comme celui des échantillons de silicium massif recouverts de TiN (Figure VI-15). Ceci indique que le système global est plus résistif. Cette résistivité accrue étant aussi observée sur les substrats sans nanofils, elle peut provenir de la jonction Silicium/TiN. Des mesures complémentaires vont être réalisées en prenant directement le contact au niveau de l'électrode sur la couche de TiN, comme cela sera le cas dans les dispositifs interdigités. La capacité d'une telle électrode est d'environ 130 µF.cm⁻², soit 1,5 fois celle de l'électrode en TiN et 1,2 fois celle d'une électrode en silicium massif recouverte des mêmes nanofils (voir chapitre IV-II). D'autres électrodes avec des nanofils plus longs et plus denses et des nano-arbres devront être caractérisées. Par ailleurs, la

^{vii} La différence de vitesse de croissance sur du silicium et du TiN dans le cas d'une catalyse via un film mince d'or peut être réelle ou une conséquence du changement d'une pompe au niveau du four CVD. Des croissances complémentaires vont être réalisées pour la confirmer.

stabilité au cyclage du TiN devra aussi être étudiée. Il faudra aussi contrôler la continuité électrique de la couche de TiN après les différentes étapes de croissance et de caractérisation électrochimique.

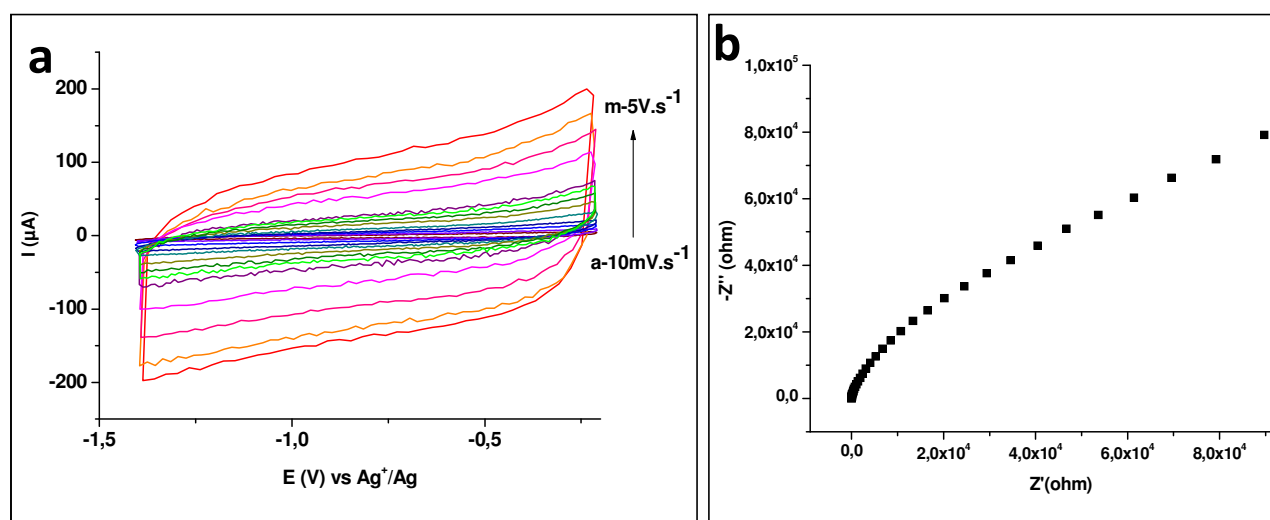


Figure VI- 18 : Caractérisation électrochimique de substrats de silicium recouvert de TiN avec des nanofils de silicium ($\varnothing=55nm$, $L=20\mu m$, $d=2.10^8 \pm 2.10^7$ Nanofils par cm^2) dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC.(a) Courbes de voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de scan (a :10 $mV.s^{-1}$, b :20 $mV.s^{-1}$, c :50 $mV.s^{-1}$, d :100 $mV.s^{-1}$, e :200 $mV.s^{-1}$, f :400 $mV.s^{-1}$, g :600 $mV.s^{-1}$, h :800 $mV.s^{-1}$, i :1 $V.s^{-1}$, j :2 $V.s^{-1}$, k :3 $V.s^{-1}$, l :4 $V.s^{-1}$, m :5 $V.s^{-1}$),(d) Diagrammes de Nyquist à -1V vs Ag^+/Ag .

Conclusion II

En vu de l'élaboration future de prototypes, deux nouvelles configurations de micro-supercondensateurs ont été étudiées : la configuration « cuvette » et la configuration interdigitée.

La configuration « cuvette » consiste à écarter les deux électrodes soit en faisant pousser les nanofils dans une « cuvette », soit en utilisant un « espaceur » entre les deux électrodes nanostructurées à la place du séparateur. Elle présente l'avantage d'éviter la compression des nanofils et de pouvoir s'affranchir du séparateur mais trois inconvénients majeurs :

- L'augmentation de l'espace entre les électrodes entraine une augmentation de la résistivité des dispositifs et donc une perte de puissance.
- L'élaboration de la cuvette dans les électrodes de silicium entraine une augmentation de la durée de leur fabrication, en particulier pour des nanofils longs.
- Le collage des deux électrodes ou de « l'espaceur » entre les deux électrodes est très délicat et requière beaucoup de minutie.

Afin que cette configuration soit viable, il est indispensable d'optimiser l'assemblage des micro-supercondensateurs pour diminuer leur résistance (c.a.d. la distance entre les deux électrodes sans créer de court-circuit) et faciliter leur collage.

La configuration interdigitée, déjà très utilisée pour l'élaboration de micro-supercondensateur, consiste à réaliser les deux électrodes dans le même plan. Elle présente l'avantage d'éviter la compression des nanofils, d'avoir des résistances faibles et donc des puissances élevées et d'utiliser des procédés de micro-électronique. Le principal inconvénient de ce dispositif est de déposer l'électrolyte uniquement sur les électrodes et pas sur tout le substrat environnant (collecteurs de courant ...). Cette étape pourrait être facilitée en fabricant le micro-supercondensateur interdigité dans une cuvette qui confinerait l'électrolyte sur l'électrode au moment de son dépôt. C'est la configuration la plus prometteuse. Des études préliminaires ont été réalisées pour dimensionner les micro-supercondensateurs et choisir le collecteur de courant. Au vu des premiers résultats obtenus, ce dernier sera en TiN. Des caractérisations XPS vont être réalisées pour s'assurer sa stabilité en présence des électrolytes étudiés et pendant le cyclage électrochimique.

III) Intégrabilité de tels dispositifs dans les circuits intégrés de micro-électronique

L'analyse de l'architecture d'un circuit intégré et des procédés utilisés en micro-électronique permet de mettre en avant les contraintes qui devront être respectées lors de la fabrication des micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium nanostructuré directement sur les puces de micro-électronique. L'architecture d'un circuit intégré sera décrite puis la compatibilité des procédés de fabrication des micro-supercondensateurs réalisés dans cette thèse sera discutée en fonction des différentes contraintes.

1) Architecture d'un circuit intégré

Un circuit intégré de microélectronique est composé d'un empilement de composants avec différentes fonctionnalités. Son empilement interne est divisé en deux zones : le front-end et le back-end⁶ (Figure VI- 19).

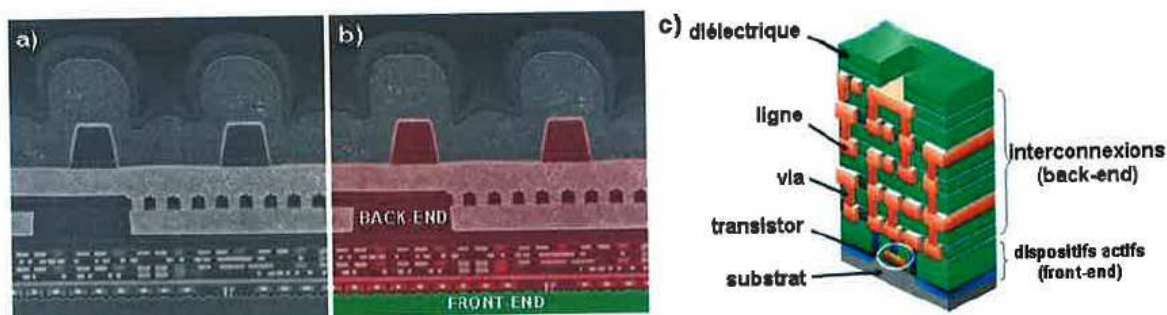


Figure VI- 19 : (a-b) Images MEB originale et colorisée d'une coupe d'un circuit intégré A d'Apple utilisé dans l'iPad2 avec une mise en évidence du front-end et du back-end. (c) Schéma illustrant la structure générale d'un circuit intégré.

a) Le front-end : Zone des transistors

Le front-end est constitué des transistors qui permettent la réalisation des opérations logiques des processeurs. Il est constitué d'un substrat de silicium sur lequel ont été réalisés des transistors, généralement les plus rapides et les plus performants. Leur réalisation n'est soumise à aucune contrainte thermique. Plus les transistors sont nombreux par unités de surface, plus les micro-processeurs seront rapides. Les spécialistes de la micro-électronique consacrent donc de gros moyens pour le développement de cette zone (nombre de transistors, miniaturisation,...)

b) Le back-end : zone froide

Le back-end est un empilement de matériaux diélectriques dans lesquels sont noyés des lignes métalliques horizontales et verticales permettant la connexion entre les différents transistors (préalablement isolés). Ces lignes permettent le transport des signaux électriques entre les transistors et la réalisation des opérations de logique. Les conditions utilisées lors de ces étapes ne doivent pas détériorer les transistors présents sur le front-end. En particulier, la température utilisée ne doit pas dépasser 450°C sous peine de propager les siliciures des contacts des transistors et de rendre les canaux métalliques.

c) Augmentation du nombre de fonctionnalités sur les puces

L'augmentation du nombre de transistors par unité de surface permet d'augmenter la rapidité des micro-processeurs. Aujourd'hui, les appareils contenant des puces micro-électroniques deviennent multitâches. De nombreux dispositifs assurant diverses fonctionnalités doivent donc être regroupés les puces (un espace confiné et restreint).

Deux principales approches sont développées :

-Les « Système-in-Package » ou systèmes en boîtier (SiP). Dans ce type d'intégration, les différentes puces, regroupant des fonctionnalités précises, sont fabriquées indépendamment puis superposées et interconnectées entre elles par collage. Les deux puces sont mises en relation à l'aide de connexions verticales. Des transistors de hautes performances peuvent donc être empilés les uns sur les autres. Cette technique permet d'empiler un grand nombre de puces grâce à l'utilisation de la dimension verticale mais il est difficile de contrôler leur alignement. De plus, l'évacuation de la chaleur générée lors du fonctionnement est difficile, ce qui limite le nombre d'empilement.

-Les « systèmes-on-chip » ou systèmes sur puces (SoC). Ce sont des puces qui condensent tous les éléments d'un ordinateur complexe. Elles contiennent souvent des fonctions numériques, analogiques, mixtes et radiofréquence. Elles sont principalement utilisées dans les systèmes embarqués. Les différentes étapes sont réalisées en même temps que celles du back-end, directement sur la puce de base. Elles doivent donc être réalisées à une température inférieure à

450°C pour éviter la destruction du front-end tout en conduisant à de bonnes caractéristiques des différents composants. Il peut donc s'avérer compliqué de condenser toutes les fonctionnalités sur la puce. Si cette approche est choisie pour leur intégration sur les puces, les micro-supercondensateurs devront donc être réalisés pendant les étapes de back-end. La température des procédés mis en œuvre ne devra donc pas dépassée 450°C.

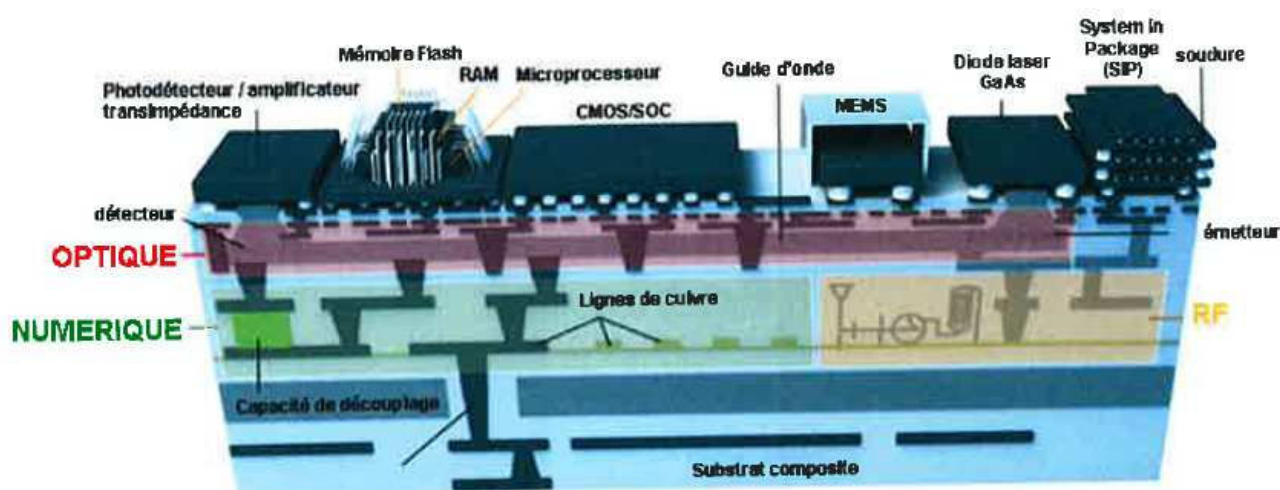


Figure VI- 20 : Schéma représentant une puce combinant de nombreux composants aux fonctionnalités variées et faisant appel à différentes méthodes de miniaturisation⁶.

2) Contraintes concernant la croissance des nanostructures de silicium

Lors d'une intégration directe sur les puces, la croissance des nanostructures de silicium sera soumise à deux contraintes : utiliser une température de croissance inférieure à 450°C et éviter la présence d'or, qui est considéré comme un poison en micro-électronique. Ces deux points sont discutés dans les paragraphes suivant.

a) La température de croissance

Toutes les croissances CVD réalisées lors de cette thèse utilisent une température supérieure à 600°C, soit bien au-dessus de 450°C. Toutefois, la croissance des nanofils est possible à cette température^{7, 8}, même sur une couche de TiN⁶. Les conditions de croissances doivent encore être optimisées afin d'obtenir des nanofils et des nano-arbres fortement dopés.

b) Le catalyseur de croissance

L'or est considéré comme un poison en micro-électronique. En effet, il introduit des états pièges dans le gap du silicium. Une fois introduits dans le cristal, les atomes d'or agissent comme des zones privilégiées pour la recombinaison des porteurs du canal et dégradent les performances électriques des transistors. D'autre part, l'or peut diffuser sous l'effet d'une montée en température

et s'incorporer dans l'oxyde de grille des transistors, annulant son effet. Un bref état de l'art sur la diffusion de l'or dans les nanofils de silicium sera rapidement dressé avant de discuter l'utilisation de catalyseurs alternatifs.

ij) Etat de l'art sur la présence d'or lors de la croissance des nanofils.

L'utilisation de l'or comme catalyseur à la croissance des nanofils n'implique pas nécessairement la présence d'or dans la maille cristalline des fils. Des mesures de sonde tomographique atomique (AtomProbe) ont permis de montrer qu'une quantité importante d'or demeurerait dans les fils après la croissance au sein même du volume des nanofils lors de croissance sans HCl. Toutefois, cette quantification ne met pas en lumière les effets sur les propriétés électriques des fils. Deux études^{9, 10} montrent même que cette incorporation n'impactent pas les propriétés physiques des nanofils.

-Les travaux d'O. Demichel⁹ concernant la photoluminescence des nanofils de silicium souligne le fait que l'or n'a pas d'influence majeure sur le comportement électrique des nanofils. Avant retrait du catalyseur, les spectres de photoluminescence mettent en évidence une composante importante de la présence du catalyseur sur les flancs des nanofils. Après retrait du catalyseur, une phase dense d'électron-trous a été observée pour des fils catalysés cuivre et or. Ainsi, la qualité électronique des nanofils est similaire au silicium massif utilisé en microélectronique.

-Les travaux de Schmidt et al¹⁰ concernant la réalisation de diodes à effet tunnel à base de nanofils de silicium vont dans le même sens. Des nanofils fortement dopés n ont été obtenus sur un substrat de silicium fortement dopé p. Ce dernier est ensuite gravé et des contacts pris au pied et au sommet des nanofils, créant des diodes tunnel avec de bonnes caractéristiques électriques. Aucune signature des pièges pouvant être induites par l'or n'a été détectée lors des mesures de conductance sous polarisation et à basse température (4,2 K). La densité des atomes d'or présents dans le cœur des nanofils n'excède en aucun cas $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Ainsi, l'or ne doit être présent dans les nanofils qu'en quantité suffisamment faibles pour ne pas induire de modifications majeures dans les propriétés électroniques du cristal de silicium.

Par ailleurs, l'utilisation d'HCl pendant la croissance limite cette incorporation dans le volume des nanofils. Des études sont en cours au laboratoire SiNaPs pour la quantifier.

Dans notre cas, la présence d'or ne dégrade pas les performances des micro-supercondensateurs.

S'il s'avère possible de conserver l'or lors des étapes de back-end, l'enjeu sera de contrôler sa diffusion pour éviter la contamination des autres composants de la puce au niveau du back-end et du front-end.

ii) Alternatives au catalyseur d'or

Des alternatives au catalyseur d'or, compatibles avec les procédés de micro-électroniques existent.

- Platine, palladium, cobalt et nickel

La croissance CVD des nanofils de silicium à partir des ces quarts métaux se fait via un mécanisme VSS (Vapeur-Solide-Solide), pendant lequel le catalyseur reste solide tout le temps. Le parcours de diffusion des métaux sur la surface est donc réduit. Toutefois, un dépôt 2D très important a lieu le long des flancs des nanofils. Ces derniers sont donc coniques et non pas cylindriques. D'autre part, la catalyse n'a lieu que pour des températures supérieures à 800°C, ce qui dépasse largement la température maximale utilisées.

- Cuivre

Le cuivre est déjà très largement utilisé en micro-électronique. Il est utilisé pour les lignes métalliques d'interconnexions. Bien que ce métal soit aussi un poison pour la micro-électronique, des barrières empêchant la diffusion dans les niveaux front-end ont été développées. Le principal défaut de ce catalyseur est qu'il s'oxyde rapidement à l'air¹¹. Dans l'idéal, l'oxyde de cuivre doit être réduit in-situ juste avant la croissance.

Lors de ma thèse, des croissances de nanofils à partir d'une catalyse de cuivre ont été réalisées (voir annexe 6). Les électrodes présentent un comportement capacitif très prometteur. Toutefois, le procédé de croissance doit être optimisé pour réaliser une croissance à une température inférieure à 450°C.

c) Méthodes d'obtention des nanofils alternatives

-Gravure

L'obtention de nanofils de silicium par gravure a été décrite au chapitre II.

La gravure présente certes l'avantage d'être réalisée à basse température mais elle ne permet pas l'obtention de nano-arbres. De plus, la réalisation de dispositifs interdigités devient quasiment impossible dans ce cas.

-Electrodéposition de silicium

Cette voie nécessite d'utilisation d'un template dans lequel les nanofils sont électro-déposés^{12,13}. De plus, le dopage de ces nanofils, point essentiel pour avoir un comportement capacitif quasi-idéal, a été peu étudié et reste délicat.

3) Contraintes concernant l'électrolyte

La stabilité thermique de l'électrolyte aux températures utilisées lors du « solder reflow »^{viii} (280°C pendant quelques minutes) s'ajoute aux autres contraintes déjà mentionnées au chapitre I.

^{viii} Le « solder reflow » est une technique de collage utilisée pour regrouper différents dispositifs sur une même puce.

Dans notre cas, seuls les liquides ioniques présentent une température de fusion supérieure à 280°C. Leur utilisation pose encore le problème des risques de fuite en cas d'accidents.

L'idéal consiste à utiliser un électrolyte solide. Les électrolytes solides utilisés lors de la fabrication des micro-supercondensateurs sont soit le LiPON¹⁴, le Ta₂O₅¹⁵, ou des électrolytes polymères à base de PVA et d'acide (H₃PO₄, H₂SO₄,...) ^{16,17,18}. Ils sont soit non compatibles avec les nanostructures de silicium (car ils les attaqueraient), soit peu conducteurs (ce qui limiterait sévèrement la puissance des micro-supercondensateurs).

Les ionogels constituent une alternative prometteuse. Ce sont des gels constitués d'une matrice de silice emprisonnant des liquides ioniques. Ils ont solides et ressemblent à du verre. De plus, ils conservent les propriétés électrochimiques et de conductions ioniques des liquides ioniques¹⁹. L'encapsulation des micro-dispositifs sera aussi faciliter. Il suffirait de déposer une résine protectrice sur le micro-supercondensateur tout-solide obtenu. Toutefois, certains points peuvent être délicats comme le recouvrement conforme et la pénétration du mélange avant gélification dans tout le réseau des nanostructures ou la résistance mécanique des nanofils lors de la gélification. En effet, l'ionogel se rétracte lors de la gélification, ce qui pourrait casser les nanostructures. Tous ces aspects seront étudiés dans le cadre du projet ANR ISICAP, et plus particulièrement pendant la thèse de Mylène Brachet.

Conclusion III

Les procédés utilisés lors de la fabrication des micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium nanostructuré sont compatibles avec les contraintes de micro-électroniques. Quelques ajustements devront être réalisés sur le procédé utilisé actuellement afin de toutes les satisfaire.

-Si les micro-supercondensateurs sont réalisés directement sur la puce, la croissance des nanostructures de silicium devra être réalisée à une température inférieure à 450°C.

-De même, il faudra veiller à ce que le catalyseur d'or ne pollue pas les autres composants présents sur la puce (lors de son dépôt, par diffusion de l'or lors de montée en température,...).

-Des croissances à partir d'autres catalyseurs, comme le cuivre, seront aussi développées.

-L'électrolyte doit être stable jusqu'à 280°C : différents liquides ioniques répondant à cette exigence sont en cours de caractérisation sur les électrodes en silicium.

-L'électrolyte ne devra pas fuir sur les autres composants : les électrodes interdigitées pourront être réalisées dans une cuvette. L'idéal est d'utiliser un électrolyte solide.

Les ionogels répondent aux deux critères énumérés ci-dessus et sont donc les candidats idéaux.

Leur fabrication, caractérisation (électrochimie, physico-chimie,...), la résistance mécanique des nanofils à la gélification... seront étudiés dans le cadre du projet ANR ISICAP.

Conclusion du chapitre

Le traitement de surface des électrodes joue un rôle déterminant sur les performances des électrodes et des micro-supercondensateurs.

Une fine couche d'oxyde ($e < 10\text{nm}$) permet d'avoir un comportement capacitif quasi-idéal. La capacité est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde. La qualité de l'oxyde sur les électrodes influence la largeur de la fenêtre électrochimique (c.a.d. la tension des micro-supercondensateurs) et la stabilité des électrodes au cours du cyclage. Un traitement à « l'ozone cleaner » après la création de la couche d'oxyde natif permet d'augmenter la largeur de la fenêtre électrochimique, la capacité des électrodes et la stabilité des micro-supercondensateurs lors d'un cyclage à la tension maximale. Ce traitement, très facile à mettre en œuvre, est l'un des plus prometteurs. Des études complémentaires sont en cours déterminer les modifications se produisant sur l'électrode pendant ce traitement.

Le silicium recouvert d'une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4) a aussi un comportement capacitif, mais ce dernier n'est pas idéal. La capacité des électrodes diminue avec l'épaisseur de la couche déposée. Contrairement à l'oxyde de silicium, la résistivité des électrodes n'augmente pas avec l'épaisseur du dépôt. Ces résultats sont très prometteurs et novateurs. L'étude d'électrodes en silicium recouvertes d'une couche de nitrure de silicium devra être poursuivie.

En vu de l'élaboration future de prototypes, deux nouvelles configurations de micro-supercondensateurs ont été étudiées : la configuration « cuvette » et la configuration interdigitée.

La configuration « cuvette » consiste à écarter les deux électrodes soit en faisant pousser les nanofils dans une « cuvette », soit en utilisant un « espaceur » entre les deux électrodes nanostructurées à la place du séparateur. Elle présente l'avantage d'éviter la compression des nanofils et de pouvoir s'affranchir du séparateur mais trois inconvénients majeurs :

- L'augmentation de l'espace entre les électrodes entraîne une augmentation de la résistivité des dispositifs et donc une perte de puissance.
- L'élaboration de la cuvette dans les électrodes de silicium entraîne une augmentation de la durée de leur fabrication, en particulier pour des nanofils longs.
- Le collage des deux électrodes ou de « l'espaceur » entre les deux électrodes est très délicat et requière beaucoup de minutie.

Afin que cette configuration soit viable, il est indispensable d'optimiser l'assemblage des micro-supercondensateurs pour diminuer leur résistance (c.a.d. la distance entre les deux électrodes sans créer de court-circuit) et faciliter leur collage.

La configuration interdigitée, déjà très utilisée pour l'élaboration de micro-supercondensateur, consiste à réaliser les deux électrodes dans le même plan. Elle présente l'avantage d'éviter la compression des nanofils, d'avoir des résistances faibles et donc des puissances élevées et d'utiliser des procédés de micro-électronique. Son principal inconvénient est la difficulté à déposer l'électrolyte uniquement sur les électrodes. Cette étape pourrait être facilitée

en fabricant les électrodes interdigitées dans une cuvette qui confinerait l'électrolyte dessus au moment de son dépôt. C'est la configuration la plus prometteuse. Des études préliminaires ont été réalisées pour dimensionner les micro-supercondensateurs et choisir le collecteur de courant. Au vu des premiers résultats obtenus, ce dernier sera en TiN. Des caractérisations XPS vont être réalisées pour s'assurer sa stabilité en présence des électrolytes étudiés et pendant le cyclage électrochimique.

Les procédés utilisés lors de la fabrication des micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium nanostructuré sont compatibles avec les contraintes de micro-électroniques. Si les micro-supercondensateurs sont réalisés directement sur la puce, quelques ajustements devront être réalisés sur le procédé utilisé actuellement afin de toutes les satisfaire.

- La croissance des nanostructures de silicium devra être réalisée à une température inférieure à 450°C.

- De même, il faudra veiller à ce que le catalyseur d'or ne pollue pas les autres composants présents sur la puce (lors de son dépôt, par diffusion de l'or lors de montée en température,...).

- Des croissances à partir d'autres catalyseurs, comme le cuivre, seront aussi développées.

- L'électrolyte doit être stable jusqu'à 280°C : différents liquides ioniques répondant à cette exigence sont en cours de caractérisation sur les électrodes en silicium.

- L'électrolyte ne devra pas fuir sur les autres composants : les électrodes interdigitées pourront être réalisées dans une cuvette. L'idéal est d'utiliser un électrolyte solide.

Les ionogels répondent aux deux critères énumérés ci-dessus et sont donc les candidats idéaux.

Leur fabrication, caractérisation (électrochimie, physico-chimie,...), la résistance mécanique des nanofils à la gélification... seront étudiés dans le cadre du projet ANR ISICAP.

Références du Chapitre VI

- ¹ **Zhang, X. Gregory**, Electrochemistry of silicon and its oxide, *KLUWER ACA*. (2001).
- ² **R. Hull**, editor. Properties of crystalline silicon. *INSPEC*, (1999).
- ³ **D. Pech**, **M. Brunet**, **T. M. Dinh**, **K. Armstrong**, **J. Gaudet**, **D. Guay**, *Journal of Power Sources*, 230 (2013) 230.
- ⁴ **D. Choi**, **P. N. Kumta**, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006).
- ⁵ **S. Dong**, **X. Chen**, **X. Zhang**, **G. Cui**, *Coordination Chemistry Reviews*, 257 (2013) 1946.
- ⁶ **G. Rosaz**, *Thèse*, LTM, Grenoble (2012)
- ⁷ **V. Schmidt**, **H. Riel**, **S. Senz**, **S. Karg**, **W. Riess**, **U. Gösele**, *Small*, 2 (2006) 85.
- ⁸ **M.T. Björk**, **O. Hayden**, **H. Schmidt**, **H. Riel**, **W. Riess**, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 142110.
- ⁹ **O. Demichel**, *Thèse*, Université de Grenoble, (2010)
- ¹⁰ **M.T. Björk**, **J. Knoch**, **H. Schmidt**, **H. Riel**, **W. Riess**, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 193504.
- ¹¹ **V.T. Renard**, **M. Jublot**, **P. Gergaud**, **P. Cherns**, **D. Rouchon**, **A. Chabli**, **V. Jousseume**, *Nature nanotechnology*, 4 (2009) 654.
- ¹² **R. Al-Salman**, **J. Mallet**, **M. Molinari**, **P. Fricoteaux**, **F. Martineau**, **M. Troyon**, **S. Zein El Abedin**, **F. Endres**. *Physical chemistry chemical physics*, 10 (2008) 6233.
- ¹³ **J. Mallet**, **M. Molinari**, **F. Martineau**, **F. Delavoie**, **P. Fricoteaux**, **M. Troyon**, *Nano letters*, 8 (2008) 3468.
- ¹⁴ **H.-K. Kim**, **S.-H. Cho**, **Y.-W. Ok**, **T.-Y. Seong**, **Y. S. Yoon**, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 21 (2003) 949.
- ¹⁵ **M.J. Lee**, **J.S. Kim**, **S.H. Choi**, **J.J. Lee**, **S.H. Kim**, **S.H. Jee**, **Y.S. Yoon**, *J. Electroceram.*, 17 (2006) 639.
- ¹⁶ **L. Cao**, **S. Yang**, **W. Gao**, **Z. Liu**, **Y. Gong**, **L. Ma**, **G. Shi**, **S. Lei**, **Y. Zhang**, **S. Zhang**, **R. Vajtai**, **P.M. Ajayan**, *Small*, (2013) 1.
- ¹⁷ **D. P. Dubal**, **G. S. Gund**, **R. Holze**, **H. S. Jadhav**, **C. D. Lokhande**, **C.-J. Park**, *Electrochimica Acta*, 103 (2013) 103.
- ¹⁸ **W. Sun**, **X. Chen**, *Microelectronic Engineering*, 86 (2009) 1307.
- ¹⁹ **J. Le Bideau**, **L. Viau**, **A. Vioux**, *Chemical Society reviews*, 40 (2011) 907.

Conclusion générale

L'objectif global de cette thèse était d'élaborer des micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium nanostructuration. Au vu du nombre très restreint de publications sur le sujet, il fallait dans un premier temps démontrer que des substrats en silicium nanostructuré pouvaient être utilisés en tant qu'électrodes de supercondensateursⁱ puis améliorer leurs performances électrochimiques en optimisant leur nanostructuration et en testant différents électrolytes. Enfin, les performances des micro-supercondensateurs avec de telles électrodes ont été déterminées et plusieurs pistes sont envisagées pour améliorer leurs performances.

Les avancées majeures apportées par cette thèse concernent plusieurs points :

- La stabilité et la caractérisation électrochimique du silicium dans différents électrolytes (organiques et liquides ioniques)
- La nanostructuration des électrodes par CVD via une catalyse d'or
- L'influence des paramètres de ces nanostructures (longueur, diamètre, densité, dopage, branches) sur les performances des électrodes et des micro-supercondensateurs
- La caractérisation de différents électrolytes pour augmenter la tension des dispositifs
- Les performances (Energie, Puissance, Stabilité au cyclage) des micro-supercondensateurs lors du cyclage électrochimique avec différents électrolytes
- Les différentes configurations de micro-supercondensateurs (Dispositifs de type « sandwich », « cuvette » et interdigités)

Cette thèse met en avant le rôle déterminant du dopage et de la préparation de surface du silicium pour obtenir un comportement capacitif quasi-idéal.

Seul le silicium fortement dopé recouvert d'une fine couche d'oxyde ($e < 10\text{nm}$) a un comportement capacitif quasi-idéal et est stable dans l'électrolyte et au cours du cyclage électrochimique. En effet, le silicium désoxydé s'oxyde en présence des électrolytes à cause de la présence d'eau résiduelle. Par ailleurs, la qualité de cette couche d'oxyde semble influencer les performances des électrodes. Un traitement à « l'ozone cleaner » après sa formation permet d'améliorer les performances des électrodes et des micro-supercondensateurs (capacité, tension, stabilité au cyclage...). Des études complémentaires sont en cours pour comprendre les modifications qu'il entraîne sur l'électrode. Ce traitement, très facile à mettre en œuvre, est à mes yeux l'un des plus prometteurs.

D'autre part, des études préliminaires ont montrées que le silicium recouvert d'une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4) a aussi un comportement capacitif. Contrairement à l'oxyde de silicium, la résistivité des électrodes n'augmente pas avec l'épaisseur du dépôt. Cette étude très prometteuse et novatrice devra être poursuivie par la suite pour déterminer les mécanismes de stockage mis en jeu et les performances des électrodes en silicium nanostructuré recouvertes d'une couche de Si_3N_4 .

ⁱ Les substrats de silicium massif ou nanostructurés servent directement d'électrodes.

Comme les électrodes en silicium fortement dopés ont un comportement capacitif quasi-idéal, la capacité augmente avec la surface développée. J'ai donc réalisé des nanostructures de silicium par CVD via une catalyse d'or (mécanisme VLS) : des nanofils puis des nano-arbres, tous deux fortement dopés.

Grâce à l'expertise sur la croissance de nanostructures de silicium par CVD développée au SiNaPs depuis plusieurs années, les paramètres des nanofils (diamètres, longueur, densité, dopage) peuvent être contrôlés précisément lors d'une croissance via une catalyse d'or. La longueur des nanofils est contrôlée par la durée de la croissance, le diamètre et la densité des nanofils par le catalyseur utilisé (colloïdes, film mince, croissance dans un template d'alumine nanoporeuse) et le dopage par l'injection de gaz dopants (B_2H_6 pour un dopage de type p et PH_3 pour un dopage de type n) pendant la croissance des nanofils. Contrairement à la plupart des procédés décrits dans la littérature, nos procédés permettent de contrôler précisément le taux de dopage des nanofils grâce à l'injection d'HCl pendant la croissance. Ce dernier facilite aussi la croissance des nanofils de petits diamètres et évite la diffusion de l'or le long de la paroi des nanofils pendant leur croissance. Des nanofils très longs avec le même diamètre en bas et en haut peuvent donc être obtenus. L'utilisation d'un film mince d'or permet d'avoir des nanofils plus denses que l'utilisation de colloïdes mais ils auront des diamètres non homogènes. Par ailleurs, c'est le procédé le plus rapide à mettre en œuvre lors de la production de nombreux échantillons. Des nanofils encore plus denses sont obtenus via une croissance dans un template d'alumine. Toutefois, leur longueur est limitée à l'épaisseur du template d'alumine (au max 12 μm). Des électrodes avec des nanofils avec différents paramètres (dopage, longueur, diamètre, densités) ont été élaborées pour étudier leur influence sur les propriétés électrochimiques des électrodes.

Même si la longueur des nanofils peut facilement être augmentée, les nanofils très longs ne restent pas verticaux mais se courbent sous l'effet de leur propre poids. L'électrolyte a donc des difficultés à les imprégner totalement. C'est pourquoi des branches ont été ajoutées sur les nanofils. Les nano-arbres peuvent être obtenus soit via deux croissances CVD séparées par un nouveau dépôt de catalyseur en dehors du four CVD (Méthode 1) ou via une seule croissance CVD (Méthode 2). Dans tous les deux cas, le procédé débute par la croissance de nanofils de silicium à partir d'un film mince d'or évaporé ou de colloïdes d'or. Ces nanofils servent de troncs. Ensuite, des gouttelettes de catalyseurs d'or sont créées le long des fils soit par un second dépôt de catalyseur hors du four CVD soit par un recuit permettant la migration de l'or le long des nanofils. Enfin, la croissance des branches est réalisée. L'étude de l'influence des paramètres et méthodes de croissance sur la morphologie des nano-arbres a permis de les optimiser pour obtenir des nano-arbres fortement dopés denses et hyperbranchés, ce qui est novateur par rapport à la littérature.

La morphologie des nano-arbres est plus facilement contrôlée via la Méthode 1 mais des impuretés peuvent facilement être introduites sur l'électrode pendant les différents transferts. Les nano-arbres denses, longs et hyperbranchés ont été obtenus en réalisant la croissance de nanofils de silicium longs de 50 μm puis une évaporation d'un film mince d'or de 1 nm puis une croissance de branches longues de 2 μm . La longueur des branches peut être augmentée par l'augmentation de la

durée de leur croissance. La conservation du premier catalyseur d'or en haut des nanofils permet d'obtenir plus de branches.

La méthode 2 permet d'obtenir des nano-arbres denses et hyperbranchés sans risque d'introduire des impuretés au cours de la croissance mais l'optimisation des paramètres de croissance est plus complexe car ils interagissent ensemble sur la morphologie des nano-arbres.

Dans un premier temps, ils ont été optimisés pour des nano-arbres courts (environ 15 μm). La Figure C- 1 récapitule l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des nano-arbres obtenus et leur interaction les uns vis-à-vis des autres.

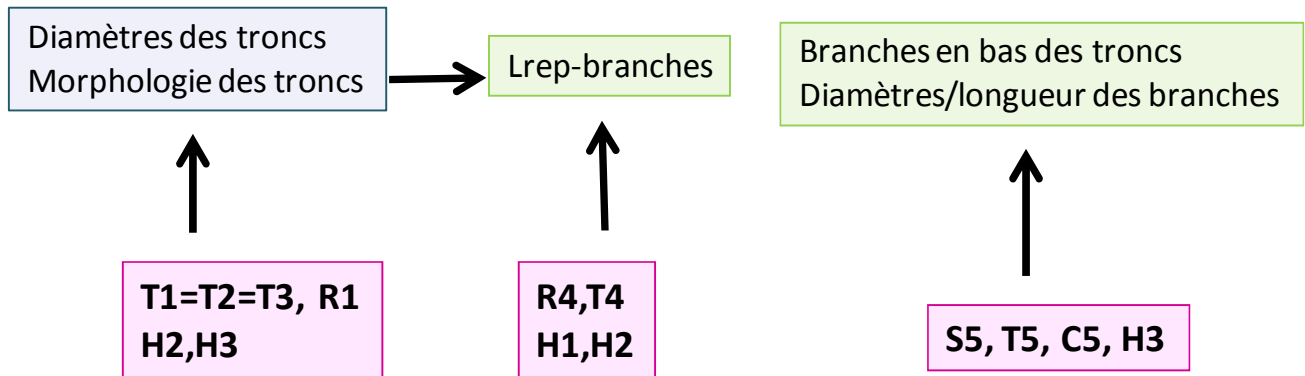


Figure C- 1: Schéma présentant l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des nano-arbres et leur interaction les uns vis-à-vis des autres.

La morphologie des troncs (diamètre, rugosité,...) est fixée par les conditions du recuit pré-croissance (température T1, durée R1) et de croissance (températures (T2, T3), flux d'HCl (H2, H3)), particulier les flux d'HCl (H2, H3). La longueur du tronc sur laquelle des branches sont présentes (Lrep) dépend du diamètre des troncs, du flux d'HCl utilisé pendant la croissance des troncs (H2, H3) et de la température (T4) et de la durée (R4) du recuit inter-croissance. La diminution du flux d'HCl pendant la croissance des troncs facilite la migration de l'or le long des nanofils pendant le recuit inter-croissance et la croissance des branches pendant celle des troncs. Le diamètre des branches et leur longueur est principalement influencé par le flux de silane (S5), la température (T5) et la durée (C5) utilisés lors de la croissance des branches. A une température donnée, un flux de silane est élevée facilitera la croissance des branches. Par ailleurs, des nano-arbres fortement dopés, longs avec deux générations de branches denses ont été obtenus. Ceci est totalement nouveau dans le domaine. L'optimisation des paramètres de croissance pour des nano-arbres longs et avec plusieurs générations de branches est en cours.

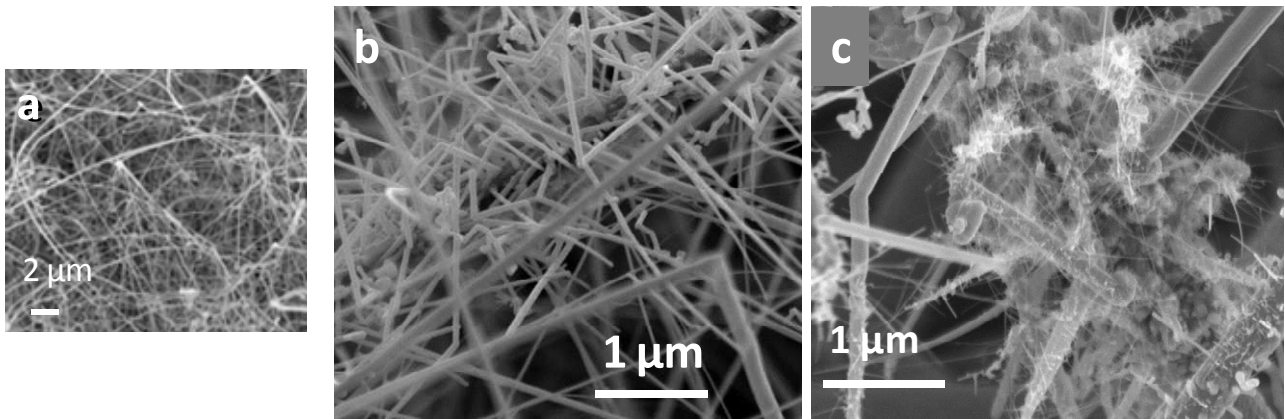


Figure C- 2 : Images MEB à 45° de (a) nanofils de silicium ($\text{Ø}=20\text{-}200\text{nm}$, $L=50\mu\text{m}$), (b) nano-arbres de silicium avec une génération de branches et (c) nano-arbres de silicium avec deux générations de branches.

Grâce à la caractérisation électrochimique des nanostructures décrites précédemment, les paramètres clés des nanostructures permettant d'améliorer les performances des électrodes et des micro-supercondensateurs ont été identifiés. Quelque soit les nanostructures étudiées, elles résistent mécaniquement aux analyses électrochimiques. Les performances des électrodes sont peu influencées par la présence du catalyseur d'or au sommet des nanostructures. Seules les électrodes avec des nanostructures fortement dopés p ou n (nanofils ou nano-arbres) ont un comportement capacitif quasi-idéal. La différence du type de dopage n'est visible qu'avec un faible taux. En effet, un pic est visible sur les courbes de voltampérométrie cyclique à vitesse de balayage élevé pour des électrodes faiblement dopées p ou non-dopées. Il est relié au potentiel de bande plate des électrodes qui dépend du type et du taux de dopage utilisé. Lorsque les électrodes sont fortement dopées, la combinaison de différents types de dopage dans les micro-supercondensateurs a une influence négligeable sur leur capacité.

La capacité des électrodes et des micro-supercondensateurs est améliorée grâce à leur nanostructuration. Elle augmente avec la densité et la longueur des nanofils. Cette augmentation est proportionnelle à celle de la surface développée seulement dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC lors de l'étude de l'électrode seule. Par ailleurs, des diamètres inférieurs à 200 nm permettent d'atteindre des capacités supérieures pour une même surface développée. En combinant toutes ces observations, une capacité de $440 \mu\text{F.cm}^{-2}$ (soit 88 fois celle du silicium massif) a été obtenue avec une électrode avec des nanofils de $50 \mu\text{m}$ de long, de 20-200 nm de diamètres obtenus via une catalyse par un film mince d'or de 4 nm d'épaisseur.

Quelque soit la méthode de croissance utilisée, l'ajout des branches sur les nanofils de silicium permet d'augmenter la capacité des électrodes. Une capacité de $900 \mu\text{F.cm}^{-2}$ (soit 180 fois celle du silicium massif) a été atteinte avec les nano-arbres optimisés obtenus via deux croissances CVD. Les électrodes P0293 avec des nano-arbres obtenus via une seule croissance CVD présente une capacité de $575 \mu\text{F.cm}^{-2}$ (soit 105 fois celle du silicium massif) pour une longueur de $15 \mu\text{m}$ seulement. En extrapolant cette valeur à des nano-arbres de $50 \mu\text{m}$, la capacité atteignable serait d'environ 2mF.cm^{-2} , ce qui devient très compétitif vis-à-vis des résultats décrits dans la littérature ($\approx 1,7 \text{mF.cm}^{-2}$ pour des nanofils Si-SiC).

Lors de cette thèse, trois électrolyte classiquement utilisés dans le domaine des supercondensateurs ont été étudiés (NEt_4BF_4 (1M), PC; EMI-TFSI et EMI-TFSI (1M), PC).

Quelque soit l'électrolyte utilisé, la fenêtre électrochimique obtenue sur le silicium est inférieure à celle obtenue sur le platine. La différence est essentiellement due à un potentiel limite en oxydation inférieur à celui obtenu sur le platine. Cette limitation doit être due à l'oxydation de l'échantillon causée par de l'eau résiduelle présente dans l'électrolyte. L'utilisation du liquide ionique EMI-TFSI permet d'augmenter la fenêtre de stabilité des électrodes (de 1V dans l'électrolyte organique à 2V dans le liquide ionique). La tension maximale des micro-supercondensateurs, déterminée par chronoampérométrie, est de 2,5V dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC, 3V dans l'électrolyte EMI-TFSI et 4V dans l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC. Toutefois, ces valeurs ne peuvent être atteintes que lors d'un cyclage utilisant une densité de courant élevée. Cette limitation peut être due à des réactions parasites lentes qui n'ont le temps de se produire que lors d'un cyclage lent, i.e. faible intensité et/ou un décalage du potentiel de l'OCV des électrodes par rapport au milieu de la fenêtre électrochimique. Des études en dispositifs à deux électrodes et une électrode de référence en argent vont être réalisées pour le vérifier. Contrairement à la capacité des électrodes en silicium massif ($\approx 5 \mu\text{F.cm}^{-2}$), celle des électrodes en silicium nanostructurée dépend de l'électrolyte utilisé. Elles sont généralement inférieures dans le liquide ionique (EMI-TFSI).

L'utilisation de l'électrolyte EMI-TFSI (1M), PC est un bon compromis entre augmentation de la fenêtre électrochimique et faible diminution de la capacité (Tableau C- 1).

Tableau C- 1 : Caractéristiques électrochimique des différents électrolytes sur des électrodes en silicium

Electrolyte	ESW-V	U _{max} -V	Cs(NFs-10 μm)	Cs(NFs-50 μm)
NEt_4BF_4 (1M), PC	1	2,4	54	440
EMI-TFSI (1M), PC	1,5	3	49	430
EMI-TFSI	2	3	47	322

Les études reportées dans la littérature sont essentiellement réalisées sur des montages à trois électrodes (caractérisation de l'électrode seule en présence de l'électrolyte). Dans cette thèse, les performances des micro-supercondensateurs symétriques ont été évaluées dans les trois électrolytes mentionnés précédemment.

La densité d'énergie, de puissance et la stabilité au cyclage dépendent fortement de l'électrolyte, de la tension maximale et de la densité de courant utilisés au cours du cyclage. La densité de courant utilisée lors du cyclage n'influence plus la capacité à partir d'environ 400 $\mu\text{A.cm}^{-2}$. La stabilité au cyclage est meilleure lors d'un cyclage avec une densité de courant élevée. L'utilisation de nano-arbres et de l'électrolyte EMI-TFSI (1 M), PC permet d'améliorer la capacité des micro-supercondensateurs jusqu' à 84 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ et la densité d'énergie jusqu'à 262 $\mu\text{J.cm}^{-2}$ (Tableau C- 2). Ces valeurs restent inférieures à celles obtenues pour des micro-supercondensateurs en carbone (plusieurs mF.cm^{-2}) mais la stabilité au cours du cyclage de micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium n'a jamais été reportée dans la littérature. Par ailleurs, de nombreuses

pistes sont envisagées en vue de d'augmenter la tension, la capacité et la stabilité des électrodes lors d'un cyclage à la tension maximale (traitement de surface, autres liquides ioniques, fonctionnalisation...). Elles seront développées dans la partie « perspectives ». La densité de puissance (environ 200 mW.cm⁻²) est meilleure que celle des micro-supercondensateurs en carbone (environ 157 mW.cm⁻² pour ceux à base d'OLC). Les micro-supercondensateurs en silicium sont donc destinés à des applications requérant des densités de puissance élevées mais de faibles densités d'énergie (soutien aux micro-batteries,...). Quelque soit l'électrolyte et la nanostructuration de l'électrode, les micro-supercondensateurs présentent une stabilité au cyclage compatible avec les exigences requises en vue d'une future commercialisation. Globalement, la perte de capacité est inférieure à 20% après 1 000 000 cycles (Tableau C- 2). Au vu de la forte dépendance entre les conditions utilisées lors du cyclage et la stabilité des micro-supercondensateurs, des études en vieillissement accéléré permettraient de mieux déterminer leur stabilité en fonction de la tension utilisée. Des mesures d'XPS et de MET sur les nanofils avant et après ces études vont être réalisées pour caractériser la couche de passivation se formant sur les électrodes et d'identifier l'origine de la perte de capacité au cours du cyclage.

Tableau C- 2: Récapitulatif des performances des meilleurs micro-supercondensateurs composés d'électrodes en silicium nanostructuré lors d'un cyclage avec une densité de courant de 1mA.cm⁻² pendant 1 050 000 cycles.

	Electrolyte	U-V	Cs-μF.cm ⁻²	E-μJ.cm ⁻²	Pmax-mW.cm ⁻²	Pertes-%
NFs(50μm)+10min Ozone cleaner	NEt ₄ BF ₄ , PC	2,4	42,7	123	120	4,8
NAs-P0296-297	NEt ₄ BF ₄ , PC	2,4	73	210,2	180	21,7
NAs-P0296-297	NEt ₄ BF ₄ , PC	1,2	83,9	60,4	45	1,2
NAs-P0296-297	EMI-TFSI, PC	3	58,3	262,4	225	17,5
NAs-P0296-297	EMI-TFSI, PC	1,4	67,5	66,2	49	2,1

En vu de l'élaboration future de prototypes, deux nouvelles configurations de micro-supercondensateurs ont été étudiées : la configuration « cuvette » et la configuration interdigitée.

La configuration « cuvette » consiste à écarter les deux électrodes soit en faisant pousser les nanofils dans une « cuvette », soit en utilisant un « espaceur » entre les deux électrodes nanostructurées à la place du séparateur. Elle présente l'avantage d'éviter la compression des nanofils et de pouvoir s'affranchir du séparateur mais trois inconvénients majeurs :

- L'augmentation de l'espace entre les électrodes entraine une augmentation de la résistivité des dispositifs et donc une perte de puissance.
- L'élaboration de la cuvette dans les électrodes de silicium entraine une augmentation de la durée de leur fabrication, en particulier pour des nanofils longs.
- Le collage des deux électrodes ou de « l'espaceur » entre les deux électrodes est très délicat et requière beaucoup de minutie. Afin que cette configuration soit viable, il est indispensable

d'optimiser l'assemblage des micro-supercondensateurs pour diminuer leur résistance (i.e. la distance entre les deux électrodes sans créer de court-circuit) et faciliter leur collage.

La configuration interdigitée, déjà très utilisée pour l'élaboration de micro-supercondensateur, consiste à réaliser les deux électrodes dans le même plan. Elle présente l'avantage d'éviter la compression des nanofils, d'avoir des résistances faibles et donc des puissances élevées et d'utiliser des procédés de micro-électronique. Son principal inconvénient est la difficulté à déposer l'électrolyte seulement sur les électrodes. Cette étape pourrait être facilitée en fabricant le micro-supercondensateur interdigité dans une cuvette qui confinerait l'électrolyte sur l'électrode au moment de son dépôt. C'est la configuration la plus prometteuse. Des études préliminaires ont été réalisées pour dimensionner les micro-supercondensateurs et choisir le collecteur de courant. Au vu des premiers résultats obtenus, ce dernier sera en TiN. Des caractérisations XPS vont être réalisées pour s'assurer sa stabilité en présence des électrolytes étudiés et pendant le cyclage électrochimique.

Les procédés utilisés lors de la fabrication des micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium nanostructuré sont compatibles avec les contraintes de micro-électroniques. Quelques ajustements devront être réalisés sur le procédé utilisé actuellement afin de toutes les satisfaire.

- Si les micro-supercondensateurs sont réalisés directement sur la puce, la croissance des nanostructures de silicium devra être réalisée à une température inférieure à 450°C.

- De même, il faudra veiller à ce que le catalyseur d'or ne pollue pas les autres composants présents sur la puce (lors de son dépôt, par diffusion de l'or lors de montée en température,...).

- Des croissances à partir d'autres catalyseurs, comme le cuivre, seront aussi développées.

- L'électrolyte doit être stable jusqu'à 280°C : différents liquides ioniques répondant à cette exigence sont en cours de caractérisation sur les électrodes en silicium.

- L'électrolyte ne devra pas fuir sur les autres composants : les électrodes interdigitées pourront être réalisées dans une cuvette. L'idéal est d'utiliser un électrolyte solide.

Les ionogels répondent aux deux critères énumérés ci-dessus et sont donc les candidats prometteurs. Leur fabrication, caractérisation (électrochimie, physico-chimie,...), la résistance mécanique des nanofils à la gélification... seront étudiés dans le cadre du projet ANR ISICAP.

Par conséquent, les micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium nanostructuré fortement dopées ont un comportement capacitif très stable au cours du cyclage. Ils permettent de délivrer des densités de puissance élevée mais seules de faibles densités d'énergie peuvent être stockées. Celles-ci peuvent être améliorées en utilisant des liquides ioniques qui permettent d'atteindre des tensions plus élevées (jusqu'à 3V) mais aussi en les fonctionnalisant avec des polymères conjugués conducteurs, des molécules organiques électroactives ou des oxydes de métaux de transition. La préparation de surface des électrodes joue un rôle prédominant sur les performances des électrodes, notamment la stabilité au cyclage. Une attention particulière devra être portée à la caractérisation de la surface des électrodes de silicium avant et après cyclage électrochimique.

Ce travail a permis de démontrer la viabilité de telles électrodes en tant qu'électrodes de supercondensateurs, de valoriser l'expertise du SiNaPs sur la croissance des nanostructures de silicium et d'établir une activité « supercondensateur » florissante au laboratoire. De nombreuses pistes pour améliorer leurs performances ont déjà été envisagées. Elles sont détaillées dans la partie « Perspectives ».

Perspectives

Les performances des micro-supercondensateurs avec des électrodes en silicium nanostructuré doivent être améliorées pour venir concurrencer ceux à base de carbone ou de SiC.

Les voies d'amélioration peuvent être divisées en cinq axes principaux :

- Croissance des nanostructures par CVD
- Surface du silicium : caractérisation et fonctionnalisation
- Electrolytes
- Dispositifs
- Modélisation

- Croissance des nanostructures par CVD

Pour améliorer la densité d'énergie, il est nécessaire d'augmenter la surface développée des électrodes fortement dopées. Les conditions de croissance avec une catalyse d'or doivent être optimisées pour obtenir des nano-arbres denses, longs, hyperbranchés et avec plusieurs générations de branches. Pour obtenir des nanofils très denses, la croissance des nanofils dans des templates d'alumine est aussi une méthode qui mérite d'être approfondie. En vue de la fabrication de prototypes de micro-supercondensateurs interdigités, la croissance des nanostructures sur TiN devra être optimisée. Il faudra aussi essayer d'abaisser les températures de croissance en dessous de 450°C pour que le procédé soit compatible avec une fabrication directe sur la puce. Des croissances via une catalyse de cuivre pourront aussi être développées.

- Surface du silicium : caractérisation et fonctionnalisation

Pendant cette thèse, il a été mis en évidence que la préparation de surface des électrodes en silicium nanostructuré jouait un rôle majeur sur les performances obtenues.

Les résultats présentés dans ce manuscrit devront être complétés par des études de caractérisation de surface (XPS, TEM,...) afin de comprendre les modifications ayant lieu pendant le cyclage et le traitement à « l'ozone cleaner ». L'étude de la couche d'oxyde devra être approfondie (importance de sa nature, de son homogénéité,...). La mouillabilité des électrodes avec les différents électrolytes devra être déterminée afin de vérifier que l'électrolyte pénètre bien dans tout le réseau des nanostructures. Le traitement à « l'ozone cleaner » devra être optimisé.

Afin de contrecarrer la limitation en tension et d'augmenter la stabilité des électrodes et la densité d'énergie, d'autres préparations de surface sont envisagées (voire déjà en cours d'étude) :

-Recouvrir les nanostructures avec d'autres matériaux diélectriques (Si_3N_4 , high-k : HfSiON , HfSiO , ZrSi , ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2) ou du diamantⁱ.

-Fonctionnaliser les nanostructures avec des molécules organiques électrochimiquement actives (catéchol, anthraquinone, ferrocène, POMS,...).

-Associer les nanostructures avec des matériaux pseudo-capacitifs (polymères conjugués conducteurs électroniques (PEDOT, PPy, PANI), oxydes métalliques (MnO_2 , TiN ...).

ⁱ Le diamant présente d'avantage d'avoir une très grande stabilité chimique et électrochimique et d'atteindre des fenêtres électrochimiques (et donc des tensions) plus élevées que les autres matériaux.

- Electrolytes

La densité d'énergie peut aussi être améliorée en augmentant la tension des micro-supercondensateurs et donc la fenêtre électrochimique des électrolytes. Pour cela, toute une gamme de liquides ioniques est en cours de caractérisation sur des électrodes en silicium.

D'autre part, des ionogels (gels de liquides ioniques) vont être synthétisés et caractérisés dans le but de fabriquer des micro-supercondensateurs tout-solide.

- Dispositifs

L'étude sur la stabilité des micro-supercondensateurs présentée dans ce manuscrit devra être complétée par des tests dans différents liquides ioniques avec des électrodes ayant été traitées à « l'ozone cleaner ». Des tests de vieillissement accélérés vont être réalisés pour déterminer précisément l'influence de la tension sur la stabilité. Des études en dispositifs à deux électrodes et une électrode de référence en argent vont être réalisées pour suivre l'évolution de chaque électrode au cours du cyclage. L'influence du séparateur devra aussi être étudiée. Des micro-supercondensateurs asymétriques (natures des électrodes et/ou quantité de nanofils) pourront être caractérisés.

Des dispositifs interdigités (et les cellules électrochimiques permettant de les caractériser) et leur encapsulation vont être élaborés. Les études préliminaires sur le choix du TiN comme collecteur de courant vont être complétées par des études de stabilité au cyclage et par des mesures XPS avant et après électrochimie afin de s'assurer de sa très bonne stabilité. Il faudra aussi vérifier la continuité électrique de la couche de TiN à chaque étape de fabrication et caractérisation. Les dimensions des micro-supercondensateurs interdigités devront être optimisées pour obtenir les meilleures performances.

Les dispositifs interdigités pourront être réalisés dans une cuvette afin de faciliter l'étape de remplissage avec l'électrolyte.

L'autodécharge de chaque micro-supercondensateur devra être mesurée.

- Modélisation

Les performances des électrodes et des micro-supercondensateurs pourront être mieux comprises en modélisant :

- les électrodes et leur interaction avec les différents électrolytes (tension de surface, capacité...)
- les conditions de croissance des nano-arbres pour optimiser et contrôler encore plus précisément leur morphologie et la capacité des électrodes
- les dispositifs interdigités
- les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique

Ces perspectives sont en partie incluses dans les deux projets qui ont commencé début 2013.

Le projet européen NEST (Novembre 2012-2015):

Les partenaires sont : CEA/SP2M/SiNaPS, CEA/SP2M/SPrAM/LEMOH, Institut Fraunhofer (Freiburg, Allemagne), CSIC (Barcelone, France), Université de Poznan (Pologne), Iolitech (Allemagne), Hutchinson (France).

L'objectif est d'élaborer des micro-supercondensateurs de type « Sandwich » avec des électrodes à base de silicium nanostructuré (brut et fonctionnalisé) ou de diamant. Les électrodes en silicium nanostructurées seront recouvertes de diamant et/ ou de polymères conjugués conducteurs (PEDOT, PPy, PANI,...) ou d'oxydes métalliques (MnO₂...).

Le projet ANR ISICAP (Janvier 2013-2016) :

Les partenaires sont : CEA/SP2M/SiNaPS, CEA/SP2M/SPrAM/LEMOH, IMN (Nantes), Solvionic (Toulouse)

L'objectif est d'élaborer des micro-supercondensateurs tout-solide de type « interdigités » avec des électrodes à base de silicium nanostructuré (brut et fonctionnalisé). L'électrolyte sera un ionogel. Les électrodes en silicium nanostructurées seront fonctionnalisées par greffage de molécules électro-actives. Le greffage des molécules électro-actives permettra d'augmenter la capacité des électrodes et de quantifier leur surface active. L'effet de l'insertion du lithium dans les nanostructures sera aussi étudié et les résultats obtenus seront comparés avec ceux de Cui et al.

Annexes

Annexe 1 : Caractéristiques des micro-supercondensateurs les plus performants reportés dans la littérature

Annexe 2 : Grandeurs physiques du silicium

Annexe 3 : Choix de l'électrode de référence

Annexe 4: Conditions de croissances utilisées lors de la croissance de nano-arbres de silicium via une croissance CVD

Annexe 5: Croissance et caractérisation électrochimique de nanofils de silicium obtenus via une croissance dans un template d'alumine

Annexe 6 : Croissance et caractérisation électrochimique de nanofils de silicium obtenus via une catalyse de cuivre

Annexe 1 : Caractéristiques des micro-supercondensateurs les plus performants reportés dans la littérature

Réf.	Année	Structure	Support	Electrode	Dépôt	e- µm	Electrolyte	U -V	C- mF.cm ⁻²	E- mJ.cm ⁻²	P- mW.cm ⁻²
1	2012	E	Si/Al	AAO	Anodisation		MIM cap		0,2		
2	2011	I	Si/SiO2	Cactivé	Pyrolyse de résine		H2SO4, 0,5M	1	75	37,5	0,1
3	2012	I	Si/SiO2/TiAu	RGO-CNT	Electrospray+réduction	6	KCl, 3M	1	6,1	3,1	30,0
		I	Si/SiO2/TiAu	CNT	Electrospray+réduction		KCl, 3M	1	3,4	1,7	3,0
4	2010	E->I	Si/SiO2/Au/TiC	CDC (à partir de TiC)	Dépôt de TiC, gravure de Ti et des pads	50	H2SO4, 1M	1	400	200,0	
				Cactivé+PVDF (cavité Si gravée)	Dépôt dans les cavités-seringue						
5	2012	I	Si/Si3N4/Ti/Au			336	TEA-BF4, ACN, 1M	2,5	81	257,0	34,4
6	2011	I	SiO2/ SiC dopé n	µ-C+Graphite	Graphitisation (SiC-N)	60	H2SO4, 1M	0,7	743	0,2	2,9
			Si/SiO2/Ti/Au ou Al	CDC (à partir de TiC)	Dépôt de TiC, gravure de Ti et des pads (RIE)		TEABF4,PC, 1M	2	1,5	3,0	84,0
7	2013	I		Super PC lack (99%)+PVDF (1%)							
8	2006	E	Si/Au "Su-8"	CNT	Dépôt "Origami"		H2SO4, 1,5M	0,6	0,8	0,1	
				forest+encap							
9	2009	I	Si, Mo/Al/Fe	PDMS	CVD		BMIMBF4	1	0,43	0,2	
				Cactivé +MgCl2 (tr Mg (OH)2)							
10	2010	I	Si/SiO2/Ti/Au		Electrophorèse	5	TEABF4,PC, 1M	3	11,6	52,2	20,5
		I	Si/SiO2/Ti/Au	OLC	Electrophorèse	7	TEABF4,PC, 1M	3	1,7	7,6	157,5
			Si/SiO2 (OTS)/Ti/Au	Cactivé (YP-50+PVDF)	Jet d'encre	1-2	TEABF4,PC, 1M	2,5	2,1/0,4	6,5	44,9
11	2010	I									
12	2013	I	Si/SiO2/Au	C	Carbonisation de la résine SU8	15	K2SO4 (0,2M)	1	5	2,5	
13	2012	I	Si/SiO2/Ni	CNT/graphène	Croissance sur substrat		Na2SO4 (1M)	1	2,16	1,1	115,0
		I					BMIM-TFSI	3	3,93	17,7	135,0
				Graphite 70 (+Cact+PVDF)	Dépôt classique	50	NaNO3 (1M)	1	90,7	45,4	51,5
14	2011	I	SiO2/ (Ti-Au)								
15	2013	I	Si/SiO2/Au	MnO2//C	Dépôt classiques successifs	150	K2SO4 (0,2M)	1,5	4,8	5,4	5,0

16	2003	E	Si-TiO2-Pt	RuO2-W	dc Reactive sputtering		LIPON	2	201	401,0	
17	2006	E	Si-TiO2-Pt	RuO3	dc Reactive sputtering	0,3	Ta2O5	1,2	1,2	0,9	
18	2012	S+I	Si (etch ICP)/SiO2/Au	MnO2 (C black, PVDF)	Dépôt classique dans les canaux		K2SO4, 0,2M	1	30	15,0	
19	2013	I+S	Ti-IDA	RuO2	Electrodépôt lyotrope (template de cristaux liquides)		H2SO4, 0,5M	1	12,6	6,3	0,7
20	2012	I	Si (etch)/SiO2/Au	MnO2 (+C black+PVDF)	Dépôt classique	6	K2SO4, 0,2M	1	30	15,0	
21	2013	I	Si/SiO2	MoS2	Dépôt par spray+dessin des pads au laser	0,45	aqueux	0,5	8	1,0	
21	2013	E	Acier inoxydable	RuO2	Dépôt classique	0,02	Solide-H2SO4-PVA	0,8	70,2	22,5	
23	2013	E	Acier inoxydable	Mn3O4	dépôt chimique		Solide-H2SO4-PVA	0,9	127	20,0	1000 W.kg ⁻¹
24	2013	I	Si/SiO2/Au	MnO2	Dépôt anodique		NaNO3 (1M)	0,8	56,3	18,0	12,0
25	2012	I	Cr/Pt	MnO2	(sputtering)+Electrodéposition Pt		Li2SO4	0,8	1,12	0,3	
26	2003	Face à face	Quartz/Or	RuO2,H	Ecriture laser (UV)	15	H2SO4 (0,5M)	0,8	320	160,0	
27	2010	I	Si/SiO2/Ti	Ppy	Electropolymérisation (Na OTs)		NaCl	1	56	28,0	0,6
28	2003	I	Si/SiO2+Cr/Au/Pt	Ppy	Electropolymérisation		H3PO4	0,1	5,2	0,6	
		I	Si/SiO2+Cr/Au/Pt	PPT	Electropolymérisation		NEt4BF4, ACN, 0,5M	0,8			
		I	Si/SiO2+Cr/Au/Pt	PPY(-)/ PPT (+)	Electropolymérisation		NEt4BF4, ACN, 0,5M	1,4			
29	2010	I	Si/Pt	Ppy	Electropolymérisation		Na2SO4, 0,5M	0,9	11,3	4,6	
30	2011	I	Si/SiO2	C/Ppy (MEMS)	Pyrolyse de résine +EP	2	KCl, 0,1M	0,8	78,35	25,1	0,6
31	2009	I	Si/SiO2/Ni	Ppy	Electropolymérisation		LiClO4/H2O/PVA	1	30	15,0	

- 1-Haspert, L. C., Lee, S. B., & Rubloff, G. W. (2012). *ACS nano*, 6(4), 3528.
- 2-Beidaghi, M., & Wang, C. (2012). *Advanced Functional Materials*, 22(21), 4501-4510.
- 3-Beidaghi, M., Chen, W., & Wang, C. (2011). *Journal of Power Sources*, 196(4), 2403-2409.
- 4-Chmiola, J., Largeot, C., Taberna, P.-L., Simon, P., & Gogotsi, Y. (2010). *Science (New York, N.Y.)*, 328(5977), 480-3. doi:10.1126/science.1184126
- 5-Durou, H., Pech, D., Colin, D., Simon, P., Taberna, P.-L., & Brunet, M. (2012). *Microsystem Technologies*, 18(4), 467-473.
- 6-F. Liul, a', A. Gute/, C. Carrarol, J. C. and R. M. (2011). *JPS*, 1879-1882.
- 7-Huang, P., Heon, M., Pech, D., Brunet, M., Taberna, P.-L., Gogotsi, Y., Lofland, S., et al. (2013). *Journal of Power Sources*, 225, 240-244.
- 8-In, H. J., Kumar, S., Shao-Horn, Y., & Barbastathis, G. (2006). *Applied Physics Letters*, 88(8), 083104.
- 9-Jiang, Y. Q., Zhou, Q., & Lin, L. (2009). *Carbon Nanotubes*, 587-590.
- 10-Pech, D., Brunet, M., Durou, H., Huang, P., Mochalin, V., Gogotsi, Y., Taberna, P.-L., et al. (2010). *Nature nanotechnology*, 5(9), 651-4.
- 11-Pech, D., Brunet, M., Taberna, P.-L., Simon, P., Fabre, N., Mesnilgrete, F., Conédéra, V., et al. (2010). *Journal of Power Sources*, 195(4), 1266-1269.
- 12-Shen, C., Wang, X., Li, S., Wang, J., Zhang, W., & Kang, F. (2013). *Journal of Power Sources*, 234, 302-309.
- 13-Lin, J., Zhang, C., Yan, Z., Zhu, Y., Peng, Z., Hauge, R. H., Natelson, D., et al. (2013). *Nano letters*, 13(1), 72-8.
- 14-Shen, C., Wang, X., Zhang, W., & Kang, F. (2011). *Journal of Power Sources*, 196(23), 10465-10471.
- 15-Shen, C., Wang, X., Li, S., & Wu, X. (2013). *Chemical Vapor Deposition*, (1), 797-800.
- 16-Kim, H.-K., Cho, S.-H., Ok, Y.-W., Seong, T.-Y., & Yoon, Y. S. (2003). *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 21(3), 949.
- 17-Lee, M.-J., Kim, J. S., Choi, S. H., Lee, J. J., Kim, S. H., Jee, S. H., Yoon, Y. S. (2006). *Journal of Electroceramics*, 17(2-4), 639-643.
- 18-Li, S., Wang, X., Shen, C., Wang, J., & Kang, F. (2012). *Micro & Nano Letters*, 7(8), 744.
- 19-Makino, S., Yamauchi, Y., & Sugimoto, W. (2013). *Journal of Power Sources*, 227, 153-160.
- 20-S. Li, X. Wang, C. Shen, J. Wang, F. K. (2012). *NEMS 2012, Kyoto*, 347-350.
- 21-Cao, L., Yang, S., Gao, W., Liu, Z., Gong, Y., Ma, L., Shi, G., et al. (2013). *Small*, 1.
- 22-Dubal, D. P., & Holze, R. (2013). *Energy*, 51, 407-412.
- 23-Dubal, D. P., Gund, G. S., Holze, R., Jadhav, H. S., Lokhande, C. D., & Park, C.-J. (2013). *Electrochimica Acta*, 103, 103-109.
- 24-Wang, Xu, Myers, B. D., Yan, J., Shekhawat, G., Dravid, V., & Lee, P. S. (2013). *Nanoscale*, 5(10), 4119-22.
- 25-Nam, I., Kim, G.-P., Park, S., Park, J., Kim, N. D., & Yi, J. (2012). *Nanoscale*, 4(23), 7350-3.
- 26-Arnold, C. B., Wartena, R. C., Swider-Lyons, K. E., & Pique, A. (2003). *Journal of The Electrochemical Society*, 150(5), A571.

- 27-Shi, C., & Zhitomirsky, I. (2010). *Nanoscale research letters*, 5(3), 518-23.
- 28-Sun, W., Zheng, R., & Chen, X. (2010). *Journal of Power Sources*, 195(20), 7120-7125.
- 29-Sung, J.-H., Kim, S.-J., & Lee, K.-H. (2004). *Journal of Power Sources*, 133(2), 312-319.
- 30-Beidaghi, M., & Wang, C. (2011). *Electrochimica Acta*, 56(25), 9508-9514.
- 31-Sun, W., & Chen, X. (2009). *Microelectronic Engineering*, 86(4-6), 1307-1310.

Annexe 2: Grandeurs physico-chimiques principales du silicium

(Ref : David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90^e éd., Relié, 2804)

Masse volumique:	2,39 g·cm ⁻³ (25 °C)
Masse atomique:	28,0855 ± 0,0003 g·mol ⁻¹
Point de fusion:	1 414 °C
Point d'ébullition:	3 265 °C
Volume molaire:	12,06×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹
Électronégativité (Pauling):	1,90
Conductivité électrique:	2,52×10 ⁻⁴ S·m ⁻¹
Bande interdite à 300 K:	1,12 eV
Conductivité thermique:	148 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Configuration électronique:	[Ne] 3s ² 3p ²
Oxyde:	amphotère
Structure cristalline majoritaire:	diamant
État ordinaire:	solide diamagnétique

Annexe 3: Choix de l'électrode de référence

L'IUPAC préconise différentes électrodes de référence pour les études dans les électrolytes non aqueux (électrolytes organiques ou liquides ioniques)¹.

-Un fil d'Argent associé à la mesure du potentiel du ferrocène.

C'est une pseudo-référence couramment utilisée dans les électrolytes organiques ou liquides ioniques. Le ferrocène (de formule Fe(C₅H₅)₂) s'oxyde en ion ferricium selon la réaction :



D'après l'IUPAC, le pic du ferrocène relatif au transfert d'électrons est constant et détermine le potentiel de référence. Cependant, dans le cas des échantillons de silicium, ce pic réversible n'a pas été observable. L'hypothèse avancée est que sur le silicium, le pic réversible du ferrocène est décalé dans le mur du solvant.

- Une électrode de référence Ag⁺/Ag (fournisseur : BAS). Elle est constituée d'un fil d'argent plongé dans une solution d'électrolyte préparée classiquement, à laquelle on ajoute du nitrate d'argent (AgNO₃). La concentration de nitrate d'argent est de 10 mol.L⁻¹. Une pastille poreuse permet la jonction électrolytique avec la solution.

Dans le cas de l'étude des liquides ioniques, le même type de référence est réalisé : un fil d'argent est plongé dans une solution de trifluorométhanesulfonate d'argent dans le liquide ionique à étudier².

De façon à s'assurer de la stabilité des deux électrodes, une solution contenant du ferrocène sera quotidiennement analysée et les valeurs de potentiel auxquelles apparaissent ces pics seront relevés (Figure A3-1). C'est celles-ci que nous avons utilisées lors de cette thèse.

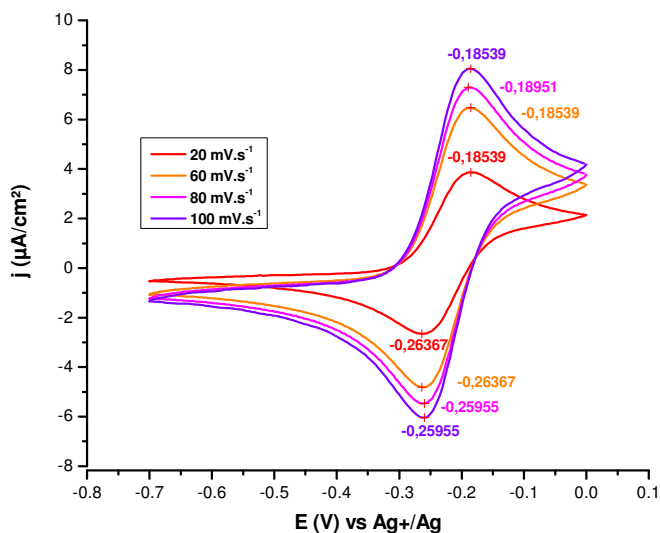


Figure A3- 1: Pic du ferrocène en voltamétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC (Electrode de travail : Pt).

Référence Annexe 3

¹ G. GRITZNER and J. KUTA, Recommendations on reporting electrode potential in non aqueous solvents, International Union of Pure and Applied Chemistry, 1983

² Snook, G. a et al. Evaluation of a Ag/Ag^+ reference electrode for use in room temperature ionic liquids. *Electrochemistry Communications* **8**, 1405-1411(2006).

Annexe 4 : Conditions de croissances utilisées lors de l'étude de l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des nano-arbres.

Tableau A4- 1: Conditions de croissances utilisées lors de l'étude de l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des nano-arbres

	Catalyseur	T1=T2=T3	R1-min	C2-min	S2-sccm	H2-sccm	S3-sccm	C3-min	H3-sccm	S4-sccm	T4	R4-min	T5	C5
P0202	D3 ou col 200	650°C	0	22	40	100->0	40					-	600°C	8
P0216	D4	650°C	0	5	40	100->20	40	17	20			-	600°C	10
P0221	D4	650°C	5	5	40	100->20	40	17	20	0	650°C	5	600°C	10
P0222	D4	650°C	5	5	40	100->0	40	17	0	0	650°C	5	600°C	10
P0226	D4	650°C	5	5	40	100->20	40	10	20	0	650°C	15	600°C	10
P0227	D4	650°C	15	5	40	100->20	40	10	20	0	650°C	20	600°C	10
P0231	D4	650°C	15	5	40	100->20	40	10	20	0	650°C	20		
P0232	D4	700°C	15	5	40	100->20	40	10	20	0	700°C	20		
P0238	D4	650°C	15	5	40	100	40	10	100	0	750°C	20		
P0239	D4	650°C	15	5	40	100->20	40	10	20	0	750°C	20		
P0246	D4	700°C	20	5	40	100->20	40	10	20	0	750°C	60		
P0248	D4	700°C	20	5	40	100->0	40	10	0	0	750°C	60		
P0250	D4	650°C	15	5	40	100->10	40	10	10	0	750°C	20		
P0251	D4	650°C	15	5	40	100->20	40	10	20	0	750°C	40		
P0253-d4	D4 ou D8	700°C	20	5	40	0	40	10	0	0	750°C	60		
P0273-4	D4 ou D8	700°C	20	5	40	100->0	40	40	0	0	750°C	90		
P0278	D4	700°C	20	5	40	100->0	40	10	0	0	750°C	40	600°C	10
P0279	D4	700°C	20	5	40	100->0	40	10	0	0	750°C	60		
P0281	D4	700°C	1	10	5	0	10	20	100->0	10	700°C	40		
P0283	D4	700°C	5	15	25	0							600°C	15
P0286	D4	700°C	5	5	5	0	5->40	20	0	40	700°C	30		
P0291	D4	700°C	20	5	40	100->0	40	10	0	0	300°C- 700°C	40	600°C	15
P0293	D4	700°C	20	5	40	100->0	40	10	0	0	300°C- 700°C	40	600°C	15

Tableau A4- 2:Conditions de croissances utilisées lors de l'étude de l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des branches des nano-arbres.

	Echantillons troncs	T4	R4-min	T5	C5	S5-sccm	H5-sccm
P0234	P0231/232	600°C	10	600°C	10	100	100
P0240	P0238/239	600°C	10	600°C	10	100	100
P0257	P0250/251/246/248/253-d4/253-d8	600°C	10	600°C	10	100	100
P0272	P0250/251/246/248/253-d5	600°C	2	600°C	7	50	100
P0284	P0273-4/273-8/279/281	600°C	2	600°C	7	50	100
P0297	P0286	600°C	2	600°C	8	50	100

Annexe 5: Croissance et caractérisation de nanofils poussés dans un template d'alumine

Cette étude est le résultat d'une collaboration avec L. Dupré (Doctorant au SiNaPs). Pendant sa thèse, il a élaboré des substrats de silicium avec des nanofils très dense grâce à leur croissance dans un template d'alumine. Nous avons donc eu l'idée de réaliser leur caractérisation électrochimique et de comparer les résultats avec ceux de nanofils moins denses. Le template d'alumine et la croissance des nanofils à l'intérieur ont été réalisées par L. Dupré et j'ai effectué les caractérisations électrochimiques des électrodes et des micro-supercondensateurs correspondants.

1) Fabrication des échantillons¹-L. Dupré

Les nanofils sont obtenus par CVD via une catalyse d'or en utilisant une membrane d'oxyde d'aluminium anodique (AAO- Al_2O_3) avec des nanopores cylindriques comme template pour la croissance des nanofils. La croissance des nanofils guidés est utilisée pour obtenir des nanofils alignés verticalement avec des densités allant jusqu'à 10^{10} nanofils par cm^2 sur n'importe quel substrat (même ceux ne conduisant pas à une croissance préférentielle de nanofils verticaux)^{2,3}.

Les templates de croissance en AAO sont obtenus par anodisation électrochimique d'un film mince d'aluminium déposé par vapeur plasma sur un substrat de silicium orienté (100). Avant ce dépôt, le silicium est lavé avec de l'acétone et de l'isopropanol et l'oxyde natif est enlevé avec du HF, 1%. Cette étape permet d'assurer un bon contrôle électrique entre le substrat de silicium et le film mince d'aluminium, conduisant à une meilleure homogénéité pendant le procédé d'anodisation. L'épaisseur initiale du film mince d'aluminium doit être choisie avec attention car il déterminera la longueur des nanofils obtenus à la fin du procédé. En effet, en tenant compte du coefficient de dilatation entre l'aluminium et l'alumine ($\alpha=1,52$), l'épaisseur finale du template d'alumine peut être calculée. Dans notre cas, l'épaisseur d'aluminium disponible est comprise entre 1 et 10 μm conduisant à des templates d'alumine jusqu'à 15 μm d'épaisseur. L'anodisation est réalisée dans une cellule électrochimique faite maison semblable à celle présentée au chapitre III à partir d'une solution d'acide électrochimiquement actif tel que l'acide oxalique. La périodicité des nanopores est ajustée en contrôlant la tension d'anodisation et la nature de l'acide utilisé. Elle est comprise entre 30 et 400 nm en ajustant la tension entre 10 et 200 V. Pour obtenir une bonne organisation du template d'alumine AAO, un procédé composé d'une double anodisation peut être utilisé⁴. Les nanopores présentent alors un arrangement hexagonal sans perturbations de la structure initiale du film d'aluminium⁵. Une fois, le template d'alumine réalisé, la couche d'alumine restante entre au fond des pores est retirée par gravure chimique humide dans une solution d'acide phosphorique à 30 °C (7% en masse). Cette étape de gravure permet aussi le contrôle du diamètre des pores en les élargissant. Le catalyseur d'or est ensuite déposé au fond des nanopores par électrodéposition galvanostatique à partir d'une solution aqueuse de chlorures d'or contenant des ions Au^{3+} . Les propriétés isolantes de l'alumine évitent de dépôt d'or sur le template. L'oxyde de silicium natif peut aussi interférer avec le dépôt de l'or en bloquant le flux d'électron entre le substrat et l'électrolyte. Une étape de désoxydation avec du HF avant le dépôt est donc réalisée. Enfin, la

croissance des nanofils est réalisée avec un flux de silane de 50 sccm, un flux de dihydrogène de 1 400 sccm, un flux d'HCl de 100 sccm à 580 °C sous une pression totale de 3 Torr pendant 25 à 35 minutes suivant l'épaisseur du template d'alumine. Ces conditions permettent la diffusion du silane jusqu'au fond des nanopores^{3,6} et permet donc la croissance des nanofils. Les nanofils sont fortement dopés P avec l'utilisation du diborane (Ratio $PB_2H_6/PSiH_4 = 4.10^{-3}$). Après la croissance, les échantillons sont constitués d'un template d'alumine avec des pores remplis de nanofils de silicium. Les nanofils qui ont poussés hors du template présentent ni organisation ni diamètres homogènes. En effet, quand les nanofils atteignent la surface du template, les conditions de croissance changent brusquement conduisant à des coudes dans leur direction de croissance. De plus, la densité des nanopores circulaire est si grande que les catalyseurs peuvent fusionner entre eux une fois le haut du nanopore atteint conduisant à une goutte de catalyseur plus large. Les nanofils non organisés sont retirés par sonication pendant 1 minute dans l'isopropanol. Les vibrations des ultra-sons cassent les nanofils hors du template d'alumine. La surface est ensuite nettoyée et planifiée avec une solution d'IKI pendant 2 minutes. L'excès de silicium restant est gravé par plasma fluoré. Après cette étape, le template est gravé avec une solution d'HF (1%) pour libérer les nanofils de silicium. Les nanofils ont un diamètre environ égal à 70 nm. L'augmentation de la rugosité et de la forme conique en bas des nanofils reflète la forme des nanopores proche de l'interface avec le substrat. La densité des nanofils est environ égale à 8.10^9 nanofils par cm^2 pour un échantillon avec un template réalisé à 40V. La figure montre la morphologie des nanofils obtenus.

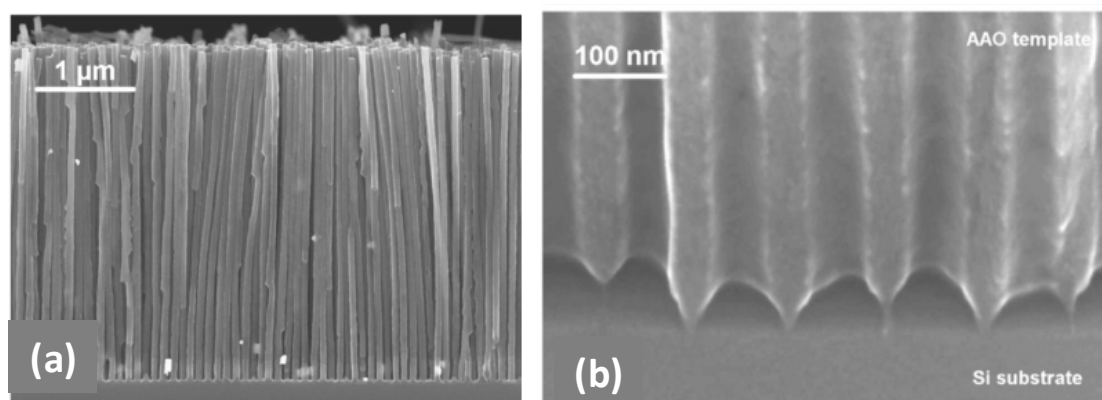


Figure A5- 1: Images MEB à 90° de (a) nanofils poussés dans l'alumine et (b) du template d'alumine avant croissance des nanofils.

2) Caractérisation électrochimique

Une électrode avec des nanofils fortement dopés p poussés dans un template d'alumine (comme décrit au paragraphe ci-dessus) a été caractérisée dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. Les nanofils sont longs de $3\mu m$. Comme pour les électrodes avec des nanofils obtenus sans template d'alumine (voir chapitre IV), les courbes de voltampérométrie cyclique sont rectangulaires entre $[-1,2;-0,4]$ V vs Ag^+/Ag et le diagramme de Nyquist est quasi-vertical à hautes fréquences. Ceci indique un comportement capacitif quasi-idéal.

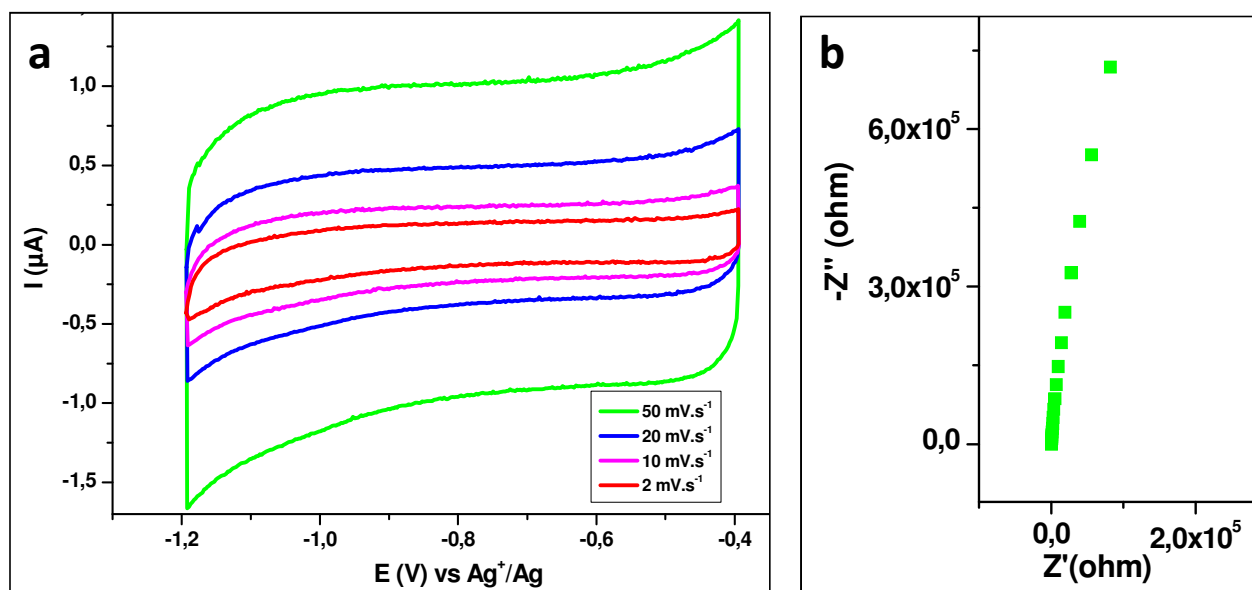


Figure A5- 2: Caractérisation électrochimique d'une électrode avec des nanofils poussés dans un template d'alumine ($L \approx 3\mu m$) dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de scan. (b) Diagramme de Nyquist à -0,8 V vs Ag^+/Ag .

La capacité de ces électrodes est environ égale à $110 \mu F.cm^{-2}$, soit 18 fois celle du silicium massif. La capacité par unité de longueur Cu est donc égale à $36,7 \mu F.cm^{-2}.\mu m$, soit 7 fois celle de nanofils obtenus à partir de colloïdes de 50 nm et 1,7 fois celle obtenue à partir d'un film mince d'or. La capacité des électrodes est donc significativement augmentée grâce à l'augmentation de la densité des nanofils. Les images MEB avant et après la caractérisation électrochimique ne présentent aucune différence.

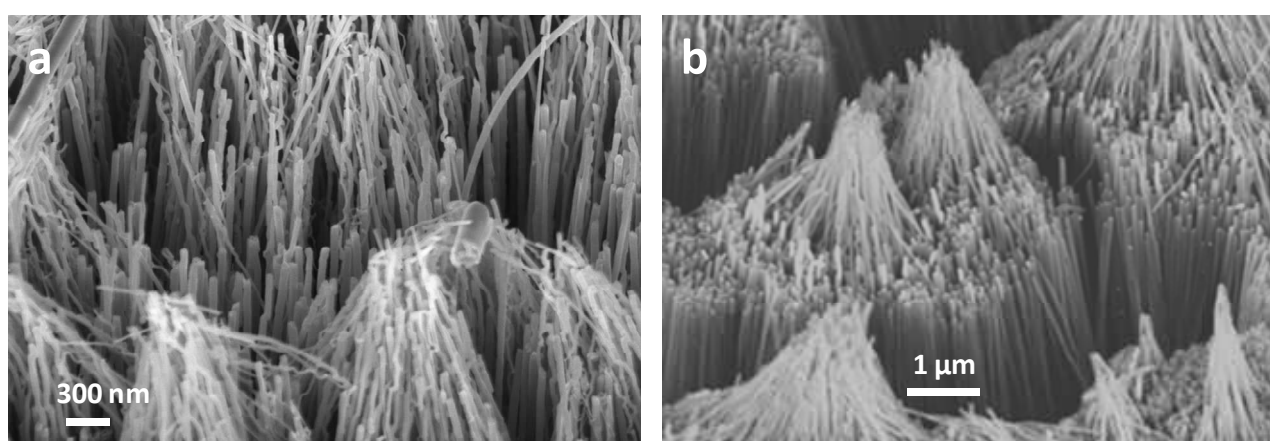


Figure A5- 3: Images MEB à 45° d'une électrode avec des nanofils poussés dans un template d'alumine ($L \approx 3\mu m$) (a) avant et (b) après la caractérisation électrochimique.

Tableau A5- 1: Comparaison des capacités des électrodes suivant le catalyseur utilisé dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC

Catalyseur	L- μm	Cs- $\mu\text{F.cm}^{-2}$	Cu- $\mu\text{F.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$
Colloïdes ($\varnothing=50\text{nm}$)	5	26	5,2
Film mince ($e=4\text{nm}$)	5	106	21,2
Dans template d'alumine	3	110	36,7

3) Caractérisation de dispositifs à base de deux de ces électrodes

Des premiers tests de stabilité au cyclage des électrodes avec des nanofils poussés dans un template d'alumine ($L=3\text{ }\mu\text{m}$ ou $L=6\text{ }\mu\text{m}$) ont été réalisés dans l'électrolyte EMI-TFSI.

Quelque soit la longueur des nanofils, les micro-supercondensateurs sont plus stables lors d'un cyclage avec une forte densité de courant. Dans le cas des nanofils de $3\text{ }\mu\text{m}$, les pertes sont respectivement de 6,8 % (en 10 000 cycles) et de 0,6 % (en 300 000 cycles) lors de cyclages à $5\text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$ et 1 mA.cm^{-2} . En effet, l'efficacité des cycles augmente avec la densité de courant. Globalement, les pertes au cours du cyclage sont plus faibles pour les nanofils de $3\text{ }\mu\text{m}$. Pour les deux longueurs de nanofils, les diagrammes de Nyquist sont typiques de ceux d'un supercondensateur. Pour les nanofils de $6\text{ }\mu\text{m}$, ils sont stables au cours du cyclage et présentent une boucle à hautes fréquences. Pour les nanofils de $3\text{ }\mu\text{m}$, le diamètre de la boucle à hautes fréquences diminue au cours du cyclage. Le nombre de réactions parasites diminue au cours du cyclage. Cette boucle peut-être due à la présence de résidus d'alumine à la surface des électrodes.

Les micro-supercondensateurs avec les nanofils longs de $6\text{ }\mu\text{m}$ ont une constante de temps τ_0 supérieure à celle des nanofils longs de $3\text{ }\mu\text{m}$. La capacité des micro-supercondensateurs avec les nanofils longs de $6\text{ }\mu\text{m}$ est environ égale à $34\text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$ quelque soit la densité de courant utilisée. La capacité des micro-supercondensateurs avec les nanofils longs de $3\text{ }\mu\text{m}$ diminue avec la densité de courant utilisée. La capacité des micro-supercondensateurs avec des nanofils longs de $6\text{ }\mu\text{m}$ est supérieure à celle des micro-supercondensateurs avec des nanofils de $3\text{ }\mu\text{m}$ (1,5 fois lors d'un cyclage à $5\text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$ et 2,2 lors d'un cyclage à 1 mA.cm^{-2}).

La capacité des micro-supercondensateurs composés d'électrodes avec des nanofils poussés dans l'alumine est environ 6 fois supérieure à celle des nanofils poussés à partir de colloïdes d'or de 50nm . Pour rappel, la capacité des micro-supercondensateurs composés d'électrodes avec des nanofils obtenus à partir de colloïdes ($\varnothing=50\text{nm}$, $L=5\text{ }\mu\text{m}$) est d'environ $3,5\text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$.

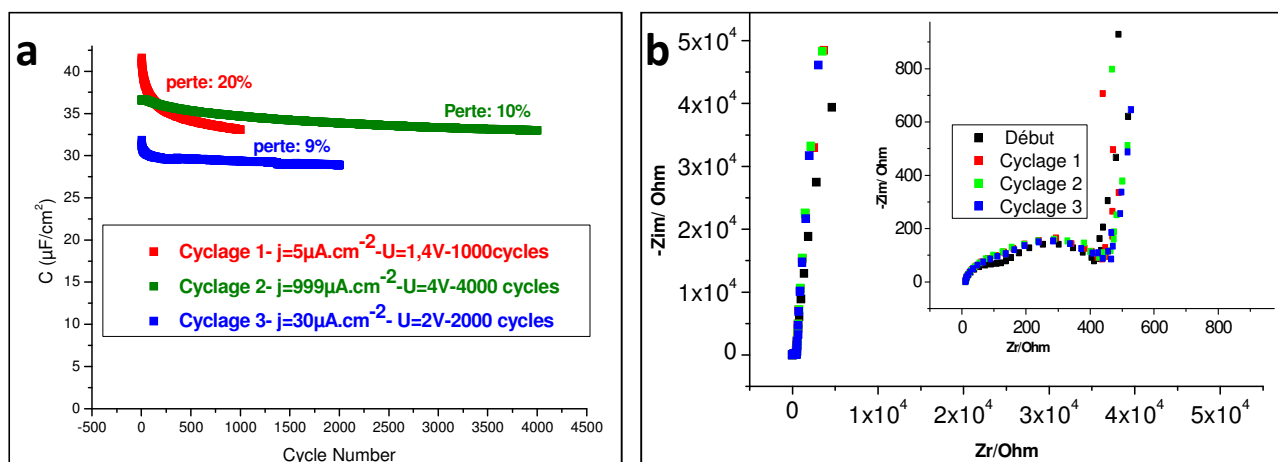


Figure A5- 4: Etude de la stabilité au cyclage dans l'électrolyte EMI-TFSI des micro-supercondensateurs avec des électrodes avec des nanofils ($L = 6 \mu\text{m}$) obtenus via une croissance dans l'alumine poreuse. (a) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles lors de cyclages dans différentes conditions. (b) Diagramme de Nyquist avant et après les différents cyclages.

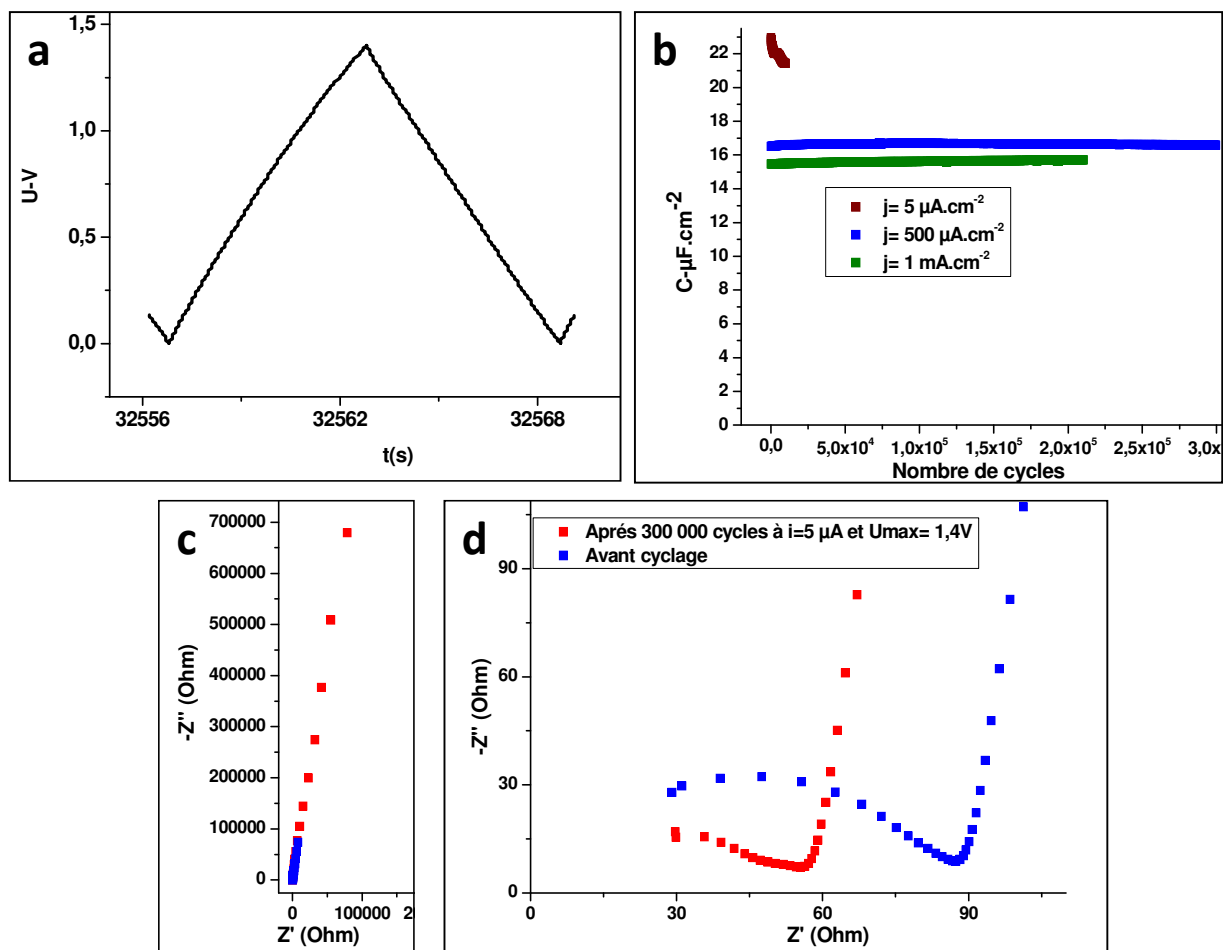


Figure A5- 5: Etude de la stabilité au cyclage dans l'électrolyte EMI-TFSI des micro-supercondensateurs avec des électrodes avec des nanofils ($L = 3 \mu\text{m}$) obtenus via une croissance dans l'alumine poreuse. (a) Courbe de charge/décharge galvanostatique lors du cyclage à $5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $U = 1,4\text{V}$. (b) Evolution de la

capacité en fonction du nombre de cycles lors de cyclages dans différentes conditions. (c-d) Diagramme de Nyquist avant et après cyclage à $j = 500 \mu\text{A.cm}^{-2}$ et $U = 1,4 \text{ V}$.

Tableau A5- 2: Valeurs des performances des micro-supercondensateurs avec des électrodes avec des nanofils ($L = 3 \mu\text{m}$ ou $L = 6 \mu\text{m}$) obtenus via une croissance dans l'alumine poreuse dans l'électrolyte EMI-TFSI.

L nanofils- μm	U-V	j- $\mu\text{A.cm}^{-2}$	Cd- $\mu\text{F.cm}^{-2}$	e-%	E- $\mu\text{J.cm}^{-2}$	Pmax- mW.cm^{-2}	Pertes- %	Nombre de cycles	τ_0 - ms
6	1,4	5	34,6	84,8	33,9	49	20,0	1 000	135,1
6	2	30	29,3	99,4	58,6	100	9,0	2 000	135,1
6	4	1000	34,1	96,2	272,8	400	10,0	4 000	135,1
3	1,4	5	22,1	85	21,7	16	6,8	10 000	8,3
3	1,4	500	16,5	99,8	16,2	16	0,6	300 000	8,3
3	1,4	1000	15,7	99,9	15,4	16	0,6	210 000	8,3

4) Conclusion et Perspectives

L'utilisation d'un template d'alumine pour la croissance des nanofils permet d'augmenter significativement la capacité des électrodes et des micro-supercondensateurs. Les électrodes présentent une stabilité au cyclage prometteuse. Des études complémentaires devront être réalisées afin de déterminer plus précisément l'influence de la longueur des nanofils et de l'électrolyte sur les performances des micro-dispositifs. L'autodécharge devra aussi être étudiée. Des templates d'alumine plus profonds permettant d'obtenir des nanofils plus longs devront être développés pour augmenter la capacité des électrodes.

Références

- ¹ Dupré, L., Gorisse, T., Lebranchu, A. L., Bernardin, T., Gentile, P., Renevier, H., Buttard, D., *Nanoscale research letters*, 8 (2013) 123.
- ² Shimizu T, Xie T, Nishikawa J, Shingubara S, Senz S, Gösele U, *Adv Mater*, 19 (2007) 917.
- ³ Buttard D, David T, Gentile P, Den Hertog M, Baron T, Ferret P, Rouvière JL, *Phys Stat Sol*, 205 (2008) 1606.
- ⁴ Masuda H, Satoh M, *Jpn J Appl Phys*, 35 (1996) L126.
- ⁵ Kustandi TS, Loh WW, Gao H, Low HY, *ACS Nano*, 4 (2010) 2561.
- ⁶ Lew K-K, Redwing JM, *J Cryst Growth*, 254 (2003) 14.

Annexe 6: Croissance de nanofils de silicium par catalyse de cuivre et leur caractérisation électrochimique

1- Dépôt du catalyseur en cuivre

Après le lavage des substrats de silicium (voir chapitre...), le catalyseur en cuivre y est électrodéposé par galvanométrie pulséⁱ à partir d'une solution composée de CuSO_4 (0.02 M), de H_3BO_3 (0.1M) et de H_2SO_4 (10 μL pour un volume total de 25mL).

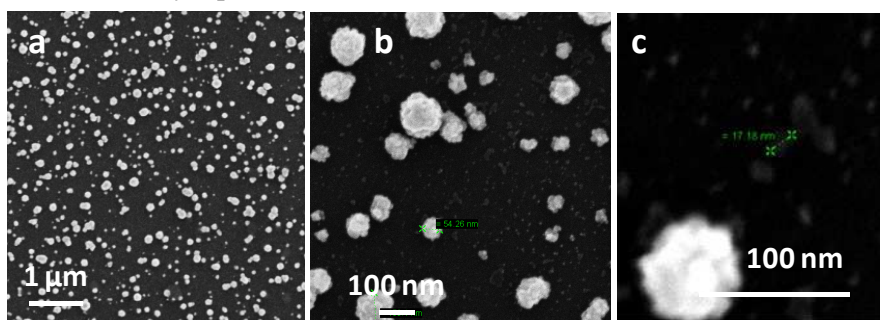


Figure A6- 1: Images MEB à 0° des particules de cuivre obtenues par électrodéposition

2- Croissance CVD

a) Conditions

Plusieurs conditions de croissances ont été testées afin d'essayer d'obtenir des nanofils longs. Les gaz utilisés sont les mêmes que ceux de la croissance via une catalyse d'or. La croissance se fait via un mécanisme Vapeur-Solide-Solide.

Recette SiP0153

Dans un premier temps, un recuit à 800°C est effectué pendant 5 minutes puis la température est diminuée à 750°C. La croissance a lieu à 750°C pendant 18 minutes avec 80 sccm de silane, 40 sccm d'HCl et 80 sccm de phosphine comme gaz dopant (0,2% dans H_2).

Recette SiP0159

Dans un premier temps, un recuit à 800°C est effectué pendant 5 minutes puis la température est diminuée et maintenue à 750°C pendant 2 minutes. La croissance a lieu à 750°C pendant 4 minutes avec 40 sccm de silane, 100 sccm d'HCl, puis pendant 14 minutes avec 40 sccm de silane, 100 sccm d'HCl et 80 sccm de phosphine comme gaz dopant (0,2% dans H_2).

Recette SiP0163

Dans un premier temps, un recuit à 850°C est effectué pendant 5 minutes puis la température est diminuée et maintenue à 750°C pendant 4 minutes. La croissance a lieu à 750°C

ⁱ $i=0,01\text{mA}$ pendant 0,05s puis repos de 0,5s, répétition 15 fois

pendant 4 minutes avec 40 sccm de silane, 60 sccm d'HCl, puis pendant 16 minutes avec 40 sccm de silane, 60 sccm d'HCl et 80 sccm de phosphine comme gaz dopant (0,2% dans H₂).

b) Morphologie des électrodes obtenues

La morphologie des nanostructures est différente suivant la recette de croissance utilisée.

La recette SiP0153 conduit à des nanofils denses de [100-850] nm de diamètres, longs d'environ 25µm majoritairement tordus et rampants. Seul de très rares fils sont droits (Figure A6-2).

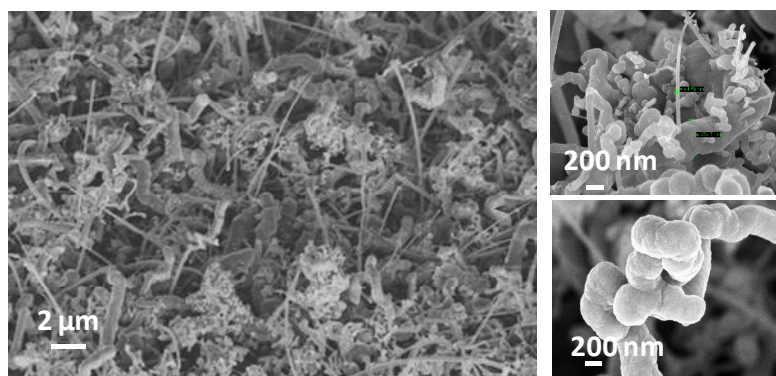


Figure A6- 2 : Image MEB des nanofils obtenus via une catalyse de cuivre via la recette P0153.

La recette SiP0159 conduit à des nanofils denses de diamètres [100-300] nm de diamètre et longs d'environ 20µm. La majorité des fils sont tordus en haut. Certains possèdent des branches (Ø=50nm) et sont en forme de palmiers. Certains nanofils sont effilés au bout (Figure A6- 3).

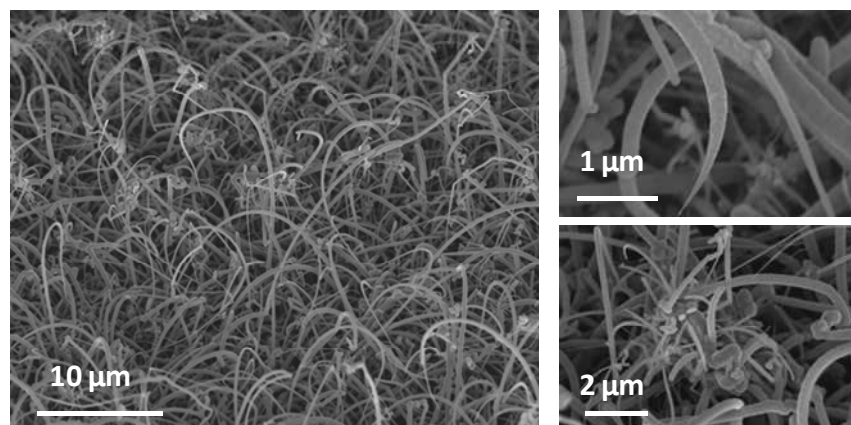


Figure A6- 3 : Image MEB des nanofils obtenus via une catalyse de cuivre via la recette P0159.

La recette SiP0163 conduit à des nanofils denses de diamètres [250-400] nm de diamètre et longs d'environ 25µm. La majorité des fils sont tordus en haut. Certains possèdent des branches et sont en forme de palmiers. Certains nanofils sont effilés au bout. Les nanofils sont légèrement plus longs que pour la croissance SiP0159 mais toujours aussi tordus et branchés (Figure A6- 4).

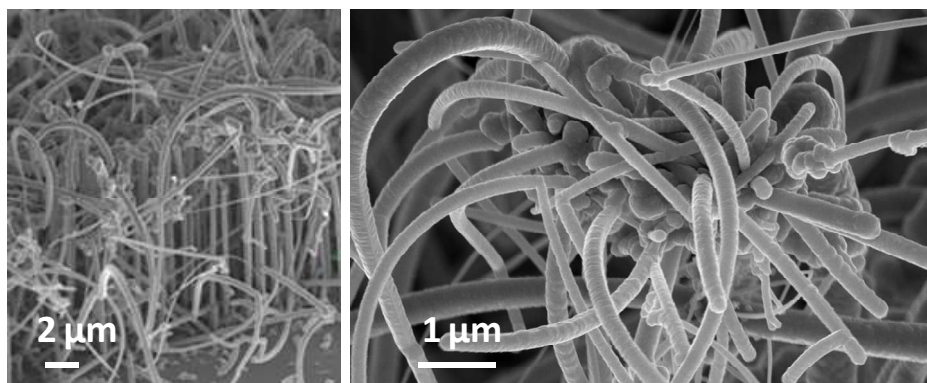


Figure A6- 4 : Image MEB des nanofils obtenus via une catalyse de cuivre via la recette P0163.

3-Caractérisation électrochimique des électrodes

La caractérisation des électrodes a été réalisée dans les électrolytes NEt_4BF_4 (1M), PC et EMI-TFSI avec les électrodes issues de la croissance P0163 (Figure A6- 5 et Figure A6- 6). Il est nécessaire d'enlever préalablement le cuivre restant sur les nanofils avec une solution d'HCl très concentrée afin d'éviter des réactions parasites au niveau des électrodes lors de leur caractérisation. Dans les deux électrolytes, les électrodes présentent un comportement capacitif idéal. Les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues avec EMI-TFSI comme électrolyte sont moins idéales en réduction. Les électrodes ont une capacité surfacique de $323 \mu\text{F.cm}^{-2}$ dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC et $285 \mu\text{F.cm}^{-2}$ dans l'électrolyte EMI-TFSI. Ces valeurs sont environ 8 fois supérieures à celles pour des nanofils obtenus via une catalyse par des colloïdes d'or de 200nm ($41 \mu\text{F.cm}^{-2}$). D'autre part, la capacité par unité de surface géométrique et de longueur des nanostructures (Cu) est supérieure dans le cas d'une catalyse de cuivre que dans le cas d'une catalyse d'or à partir d'un film mince d'or. Cu est respectivement égal à $13 \mu\text{F.cm}^{-2}$ et à $8,8 \mu\text{F.cm}^{-2}$. Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude dans le futur. Les nanostructures résistent mécaniquement à la caractérisation électrochimique (Figure A6- 7).

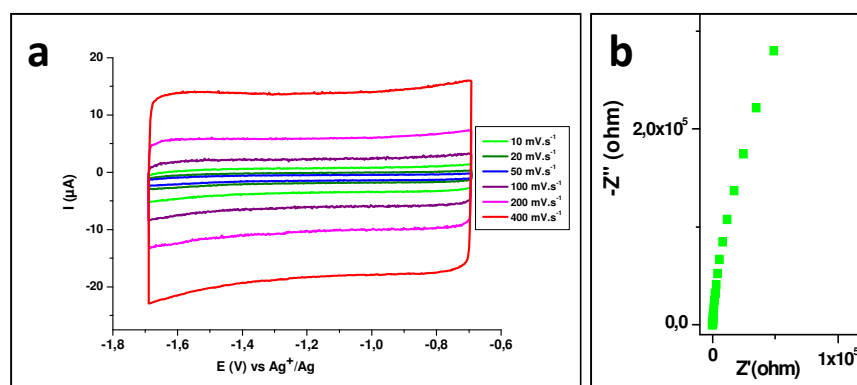


Figure A6- 5 : Caractérisation électrochimique des électrodes P0163 dans l'électrolyte NEt_4BF_4 (1M), PC. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage. (b) Diagramme de Nyquist à -1,2 V vs Ag^+/Ag .

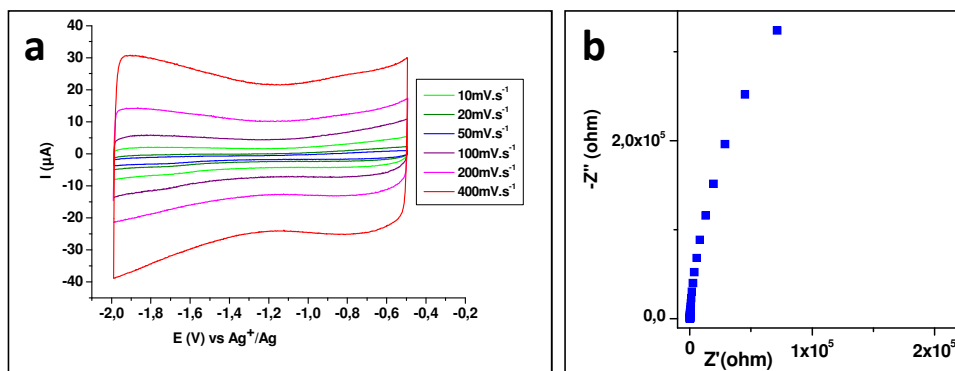


Figure A6- 6 : Caractérisation électrochimique des électrodes P0163 dans l'électrolyte EMI-TFSI. (a) Courbes de voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage. (b) Diagramme de Nyquist à -1,2 V vs Ag⁺/Ag.

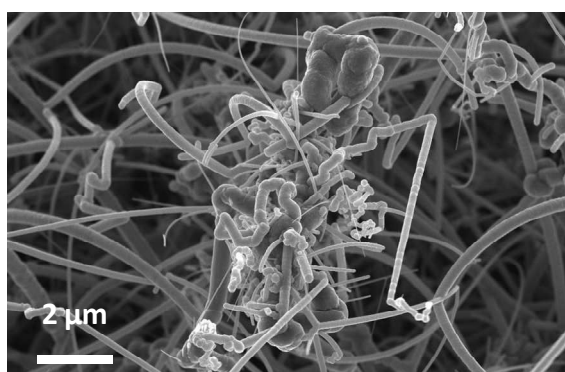


Figure A6- 7 : Image MEB de l'électrode P0163 après la caractérisation électrochimique dans l'électrolyte NEt₄BF₄ (1M), PC.

4-Conclusion et perspectives

Ces croissances constituent une étude préliminaire démontrant la faisabilité d'un tel procédé pour la fabrication d'électrodes nanostructurées en silicium pour des applications de type "supercondensateur". Ces électrodes ont des capacités très prometteuses. De nombreux points restent à approfondir, en particulier au niveau de la croissance.

Il serait intéressant d'approfondir plusieurs points:

- l'influence du HCl et du dopant sur la morphologie des nanofils obtenus par une croissance via une catalyse de cuivre
- l'origine de la formation des branches et des "épées"
- la détermination du taux de dopage des nanofils
- l'élimination d'un maximum de catalyseur à la fin de la croissance pour éviter une étape de lavage en phase liquide après la croissance
- l'optimisation des conditions pour le dépôt de catalyseur et de croissance pour avoir plus denses et longs sans trop gros diamètres
- l'élaboration de nano-arbres via la catalyse de cuivre

Par ailleurs, des études complémentaires sur leur stabilité dans d'autres électrolytes et en dispositif doivent être réalisées.

Brevet

-F. Thissandier, E. Hadji, P. Gentile, S. Sadki, PATENT FR1253690, 23 avril 2012

Publications

-F. Thissandier, A. Le Comte, O. Crosnier, P. Gentile, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, S. Sadki, Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications, *Electrochem. Comm.*, 25, 2012, 109

- F. Thissandier, N. Pauc, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki, Micro-ultracapacitors with highly doped silicon nanowires electrodes, *Nanoscale Research Letter*, 8, 2013, 38

- F. Thissandier, P. Gentile, N. Pauc, E. Hadji, A. Le Comte, O. Crosnier, G. Bidan, S. Sadki, T. Brousse, Highly doped silicon nanowires as possible alternative to carbon for on-chip electrochemical capacitors, *Electrochemistry*, 13-4-E50781, 2013

Communications orales

-GDR Nanofils (Porquerolles 2011), *Silicon nanowires based electrodes: Supercapacitors applications*,
F. Thissandier, A. Le Comte, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki

-ISE (Prague 2012), *Silicon nanowires based electrodes for supercapacitors applications*,
F. Thissandier, A. Le Comte, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki

-E-MRS (Varsovie 2012), *Micro-ultracapacitors composed with highly doped SiNWs electrodes*,
F. Thissandier, P. Gentile, A. Solanki, N. Pauc, G. Bidan, T. Brousse, S. Sadki

-Elec'Mol (Grenoble 2012), *Innovative silicon nanowires micro-supercapacitors for micro-electronic devices*
F. Thissandier, N. Pauc, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki

-MRS (San Francisco 2013), *Innovatives micro-supercapacitors with highly doped SiNTrs*,
F. Thissandier, N. Pauc, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki

-ECS (Toronto 2013), *From SiNWs to innovatives SiNTrs micro-supercapacitors*
F. Thissandier, N. Pauc, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki

-ECS (Toronto 2013), *Keys parameters for highly-efficient silicon nanowires micro-supercapacitor*
F. Thissandier, N. Pauc, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki

-ICAC (Japan 2013), *Silicon as possible alternative to carbon for on-chip electrochemical capacitors*
F. Thissandier, P. Gentile, N. Pauc, G. Bidan, E. Hadji, A. Le Comte, S. Sadki and T. Brousse

-E-MRS (Strasbourg 2013), *Highly innovative micro-supercapacitors with SiNTrs electrodes*,
F. Thissandier, N. Pauc, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki

-ISEE'CAP (Taormina 2013), *Highly efficient micro-supercapacitors with highly doped SiNTrs electrodes*,
F. Thissandier, N. Pauc, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki

-Elec'Nano (Bordeaux 2013), *Hyperbranched silicon nano-trees growth for innovative micro-supercapacitors electrodes*,
F. Thissandier, N. Pauc, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki

Liste des communications

- Journées de l'électrochimie (Paris 2013), *Electrodes innovantes en silicium nanostructuré pour des micro-supercondensateurs performants*,
F. Thissandier, N. Pauc, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki
- Journées DCP Grenoble-Du côté Nano (Autrans 2013), *Highly doped silicon nanowires and nanotrees electrodes for micro-supercapacitors and batteries*,
F. Thissandier, D. Aradilla, Nicolas Berton, G. Bidan, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki (invité)
- MRS (Boston 2013), *Silicon nanostructures for supercapacitors and pseudo-supercapacitors*,
F. Thissandier, P. Gentile, D. Aradilla, T. Brousse, G. Bidan, S. Sadki (Oral accepté)
- ICON (2013), *Highly doped silicon nanowires electrodes for Micro-ultracapacitors*,
Pascal Gentile^a, Fleur Thissandier^{a,b}, A. Solanki^a, N. Pauc^a, Gérard Bidan^a, Thierry Brousse^c, Saïd Sadki^a (Oral accepté)

Communications « Poster »

- Exposition « Chimie et Energie », Grenoble 2011-2012, Poster de vulgarisation scientifique sur les batteries Li-ion
- Journées de l'électrochimie (Grenoble 2011), *Electrodes nanostructurées à base de silicium: Applications aux supercondensateurs*,
F. Thissandier, A. Le Comte, G. Bidan, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki
- E-MRS (Strasbourg 2013), *Best parameters for highly efficient silicon nanowires micro-supercapacitor*,
F. Thissandier, N. Pauc, G. Bidan, T. Brousse, P. Gentile, E. Hadji, S. Sadki
- MRS (San Francisco 2013), *Influence of silicon nanowires parameters on supercapacitor electrode performances*,
F. Thissandier, N. Pauc, G. Bidan, T. Brousse, P. Gentile, E. Hadji, S. Sadki
- ISEE'CAP (Taormina 2013), *Key parameters to enhance SiNWs based micro-supercapacitors performances*,
F. Thissandier, N. Pauc, G. Bidan, T. Brousse, P. Gentile, E. Hadji, S. Sadki
- Journées de l'électrochimie (Paris 2013), *Caractérisations électrochimiques d'électrodes en silicium nanostructuré pour des micro-supercondensateurs*,
F. Thissandier, N. Pauc, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, P. Gentile, S. Sadki

Projets

Le projet européen NEST (Novembre 2012-2015):

Les partenaires sont : CEA/SP2M/SiNaPS, CEA/ SPrAM/LEMOH, Institut Fraunhofer (Freiburg, Allemagne), CSIC (Barcelone, Espagne), Université de Poznan (Pologne), Iolitech (Allemagne), Hutchinson (France).

L'objectif est d'élaborer des micro-supercondensateurs de type « Sandwich » avec des électrodes à base de silicium nanostructuré (brut et fonctionnalisé) ou de diamant. Les électrodes en silicium nanostructurées seront recouvertes de diamant et/ ou de polymères conjugués conducteurs (PEDOT, PPy, PANI,...) ou d'oxydes métalliques (MnO₂...).

Le projet ANR ISICAP (Janvier 2013-2016) :

Les partenaires sont : CEA/SP2M/SiNaPS, CEA/ SPrAM/LEMOH, IMN (Nantes), Solvionic (Toulouse)

L'objectif est d'élaborer des micro-supercondensateurs tout-solide de type « interdigités » avec des électrodes à base de silicium nanostructuré (brut et fonctionnalisé). L'électrolyte sera un ionogel. Les électrodes en silicium nanostructurées seront fonctionnalisées par greffage de molécules électro-actives. Le greffage des molécules électro-actives permettra d'augmenter la capacité des électrodes et de quantifier leur surface active. L'effet de l'insertion du lithium dans les nanostructures sera aussi étudié et les résultats obtenus seront comparés avec ceux de Cui et al.

Co-Encadrement

-Annaïg Le Comte, Stage de Master II (5 mois-2011)

-Patrick Weathers, Stagiaire américain dans le cadre du « Minatec Summer Program » (3 mois-2012)

Liste des abréviations

- ΔE_p : différence entre le potentiel du pic d'oxydation (E_{pa}) et le potentiel du pic de réduction (E_{pc})
- Δi : différence d'intensité à l'intérieur de la courbe de voltampérométrie cyclique, i.e. entre la partie « aller » et la partie « retour »
ACN : Acétonitrile
Al : Aluminium
ANR : Agence nationale de Recherche
Au : Or
 B_2H_6 : Diborane
C : Capacité
 C_1 : capacité de l'électrode 1
 C_2 : capacité de l'électrode 2
CA : Charbons actifs= Carbones activés
 C_c : capacité de charge
 C_d : Capacité de décharge
 C_d : Capacité de la couche diffuse de Gouy-Chapman
CDC : Carbone Dérivés de Carbures
 C_{dl} : Capacité de double couche électrochimique
 C_e : Capacité d'une électrode
CEA : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
 C_H : Capacité de Helmholtz
 CO_2 : Dioxyde de carbone
Col. : Colloïdes
CPE : « Constant Phase Element »
 C_s : capacité par unité de surface géométrique
 C_{sd} : Capacité par unité de surface géométrique
Cu : Capacité par unité de surface géométrique et unité de longueur des nanostructures
Cu : Cuivre
CVD : « Chemical Vapor Deposition »= dépôt chimique en phase vapeur
d: densité
 $D=\varnothing$: Diamètre
 d_1 : Nanofils de silicium obtenus à partir d'un film mince de 1 nm
 d_3 : Nanofils de silicium obtenus à partir d'un film mince de 3 nm
de : Distance entre deux électrodes
DGA : direction générale de l'armement
e : efficacité
E : Potentiel électrochimique de l'électrode dans un montage à trois électrodes
ECsurf : Energie de la bande de conduction à la surface électrode/électrolyte
EF : Energie du niveau de Fermi
-

EFi : Energie du niveau de Fermi dans un semi-conducteur intrinsèque
 EFRO : Energie du niveau de Fermi dans l'électrolyte
 EFsc : Energie du niveau de Fermi du semiconducteur
 Eg : Energie du gap
 EIS : « Electrochemical Impedance Spectroscopy ». En français, "Spectroscopie d'Impédance Electrochimique »
 Em : Energie par unité de masse
 Emax : Energie maximale
 EMI-TFSI : 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide
 ESR =R : Résistance équivalente en série=Résistance interne du supercondensateur
 ESW : « Electrochemical Stability Window » : Fenêtre électrochimique"
 EVsurf : Energie de la bande de valence à la surface électrode/électrolyte
 F : farad
 f : fréquence
 FSI : (Fluoromethylsulphonyl) imide
 H₂ : Dihydrogène
 H₂O₂ : eau oxygénée
 H₂SO₄ : acide sulfurique
 HCl : Chlorure d'hydrogène
 HF : Acide fluorhydrique
 HNO₃ : acide nitrique
 i : intensité
 I : Silicium non-dopé
 i : Distance entre les doigts du dispositif interdigité
 IKI : solution d'iodure de potassium (KI) et de diode (I₂)
 I_{ox} et I_{red} correspondent respectivement à l'intensité des pics d'oxydation et de réduction.
 j : densité de courant
 KCl : Chlorure de potassium
 KOH : Hydroxyde de potassium
 L : Longueur
 M : 1 Mol.L⁻¹
 MEB : Microscope électronique à balayage
 MnO₂ : Oxyde de manganèse
 MOxNy : Oxy-nitride de métaux
 N : Nombre de doigts du dispositif interdigité
 N⁺⁺/10 : Silicium dopé n avec un taux de dopage de 2,5. 10¹⁸ atomes.cm⁻³
 N⁺⁺/1000 : Silicium dopé n avec un taux de dopage de 1,5. 10¹⁵ atomes.cm⁻³
 N⁺⁺ : Silicium dopé n avec un taux de dopage de 4,2. 10¹⁹ atomes.cm⁻³
 NA : le nombre d'accepteurs introduits par le dopage (Atomes.cm⁻³)
 NaCl : Chlorure de sodium
 NaOH : Hydroxyde de sodium

NAs : nano-arbres

ND: le nombre de donneurs introduits par le dopage (Atomes.cm⁻³)

NEt₄BF₄ : tétraéthylammonium tétrafluoroborate

NFs : nanofils

NH₄F : fluorure d'ammonium

NiO: Oxyde de Nickel

NTCs : Nanotubes de Carbone

OCV : « Open Circuit Potential » : Potentiel en circuit ouvert

OLC : « Oignon Like Carbone » : Oignons de carbone

OTs : Tosylate

P : Puissance

P⁺⁺/100 : Silicium dopé n avec un taux de dopage de 8,8. 10¹⁶ atomes.cm⁻³

P⁺⁺/1000 : Silicium dopé n avec un taux de dopage de 4,5. 10¹⁵ atomes.cm⁻³

P⁺⁺: Silicium dopé n avec un taux de dopage de 6,1. 10¹⁹ atomes.cm⁻³

PC : Propylène Carbonate

Pd : Palladium

PE-CVD : Plasma Enhanced CVD

PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PF₆ : Hexafluorophosphate

PH₃ : Phosphine

P_m : Puissance maximale par unité de masse

P_{max} : Puissance maximale

PPT : poly (thiophène)

PPy : Poly(pyrrole)

P_r : Puissance réelle

PSi : Silicium poreux

Pt : Platine

Q : Quantité d'énergie électrique stockée

q_e : Charge de l'électron

R_c : le rapport entre l'augmentation de la capacité grâce à la nanostructuration (R (NFs/massif)) et la surface développée (S_{dev}).

RFID : « Radio Frequency Identification » : Identification par fréquences radio

RuO₂: Oxyde de ruthénium

s : seconde

S : Surface géométrique

S_{ccm} : standard cubic centimeters per minute

SCE : Electrode de référence au calomel saturé

S_{dev} : Surface développée des électrodes

Si : silicium

SiC: Carbure de Silicium

SiH₄ : Silane

SiNFs : Nanofils de silicium

SiO₂ : Oxyde de silicium

STEM : Microscopie électronique en transmission à balayage

TEM : Microscopie électronique en transmission

TFSI : (Trifluoromethylsulfonyl) imide

TiN : Nitrure de Titane

TMA : Triméthylaluminium

TMB : Tétraméthylborate

U : Tension du supercondensateur

UHV : « Ultra-High Vacuum » : Ultra-vide

U_{max} : Tension maximale

v : vitesse de balayage

V_{BP} : Potentiel de bandes plates

VLS : Vapeur-Liquide-Solide

V_m : Potentiel appliqué à l'électrode dans un montage de caractérisation électrochimique à trois électrodes

VN : Nitrure de vanadium

XPS : Spectroscopie de photo-électrons X

Z' : Partie réelle de l'impédance mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique

Z'' : Partie imaginaire de l'impédance mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique

ε₀ : Permittivité du vide

ε_r : Permittivité relative

ω : pulsation

Résumé

Depuis les années 1990, l'électronique portable connaît un véritable essor. De plus en plus complexes, ces appareils requièrent des besoins énergétiques croissants en termes de puissance, d'autonomie et de durée de vie. De nouveaux dispositifs de stockage pouvant être assemblés au plus proche du circuit micro-électronique et dans l'idéal directement sur la puce doivent donc être développés. Les micro-supercondensateurs représentent une solution prometteuse. Constitués principalement d'électrodes en carbone ou oxydes métalliques, leur fabrication sur les puces de micro-électroniques reste difficile. Cette intégration serait facilitée avec des électrodes à base de silicium. L'objectif de cette thèse est l'élaboration de micro-supercondensateurs constitués d'électrodes en silicium nanostructuré. Leurs performances peuvent être améliorées en travaillant à la fois sur les électrodes et sur l'électrolyte. L'électrode doit être stable en présence de l'électrolyte et avoir une grande surface développée. L'électrolyte doit permettre d'atteindre une tension élevée. Ce travail démontre que seules les électrodes en silicium fortement dopées avec un traitement de surface adapté ont un comportement capacitif. La surface des électrodes est augmentée via la croissance de nanostructures par CVD catalysée par de l'or. L'étude de l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des nanostructures a permis d'optimiser le procédé pour obtenir des nano-arbres fortement dopés longs, denses, hyperbranchés et avec plusieurs générations de branches ont pu être obtenus. L'utilisation du chlorure d'hydrogène permet de contrôler précisément le dopage des nanofils. Les paramètres clés des nanostructures pour obtenir de meilleures capacités ont été identifiés : dopage, longueur, densité, branches. Les performances des micro-supercondensateurs (Tension maximale, Energie, Puissance, Stabilité) avec des électrodes en silicium nanostructurée ont été évaluées dans différents électrolytes. L'utilisation de liquide ionique (EMI-TFSI) permet d'augmenter la tension maximale et donc l'énergie et la puissance. Des pistes d'amélioration ont été étudiées : traitement de surface, nouvelles architecture de dispositifs. La compatibilité des procédés utilisés avec ceux de micro-électronique a aussi été vérifiée.

Mots-clés : Micro-supercondensateur, silicium, VLS, CVD, nanofils, nano-arbres, liquide ionique, électrochimie, dopage, supercondensateur, stockage électrochimique, énergie, électrolyte

Abstract

Since 1990, portable electronics is a thriving field. Devices gather more and more functions and thus require more and more efficient energy sources in terms of power, autonomy and lifespan. Such sources should be fixed as close as possible from the micro-electronic circuit, ideally directly on chip. Micro-supercapacitors are a promising solution. Due to the electrodes materials (carbon or metallic oxide), their fabrication directly on chip is still difficult. It should be easier with silicon based electrodes. The aim of this work is the elaboration of micro-supercapacitors with nanostructured silicon based electrodes. Their performances can be improved by working on the electrode and the electrolyte. The electrode must be stable in the electrolyte and have a high developed surface. The electrolyte must lead to high voltage. This work demonstrates that only highly doped silicon electrodes with an adapted surface treatment have a capacitive behavior. The electrode surface can be increased via nanostructures growth of by gold-catalyzed CVD. Thanks to the study of the influence of growth parameters on the nanostructures morphology, the process has been optimized to get highly doped, dense, long and hyperbranched nano-trees with several branches generations. Their doping level is precisely monitored thanks to the use of HCl. Doping, length, density and branches are the key parameters to improve the electrode capacity. Micro-supercapacitors performances (maximum voltage, energy, power, stability) with such electrodes have been evaluated in several electrolytes. Higher voltage, and thus higher energy and power can be reached in ionic liquids. Several improvement trails are investigated: surface treatment, new device design. Our process compatibility with micro-electronics one has been checked.

Keywords: Micro-supercapacitors, silicon, VLS, CVD, nanowires, nano-trees, ionic liquids, electrochemistry, doping, supercapacitor, electrochemical storage, energy, electrolyte